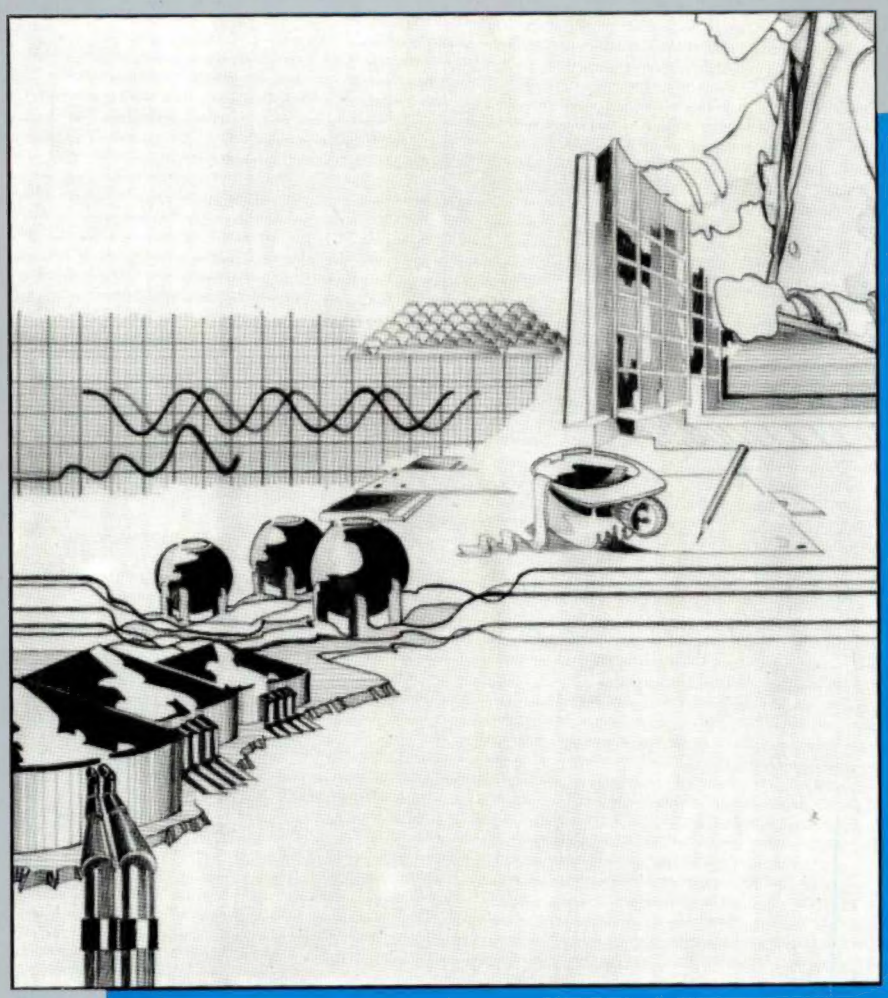
técnica



Revista de Engenharia
Publicação da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

N.º 3 • 88 - NOVEMBRO 1988 - Esc. 150$00

Nº 3 • NOVEMBRO DE 1988

técnica Revista de Engenharia
Publicação da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

PROPRIEDADE, DA ASSOCIAÇÃO DOS ESTUDANTES DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO • **DIRECTOR:** M. DE ABREU FARO • **COORDENADORES EDITORIAL**: ISABEL ELIAS E HÉLIO SOARES • **DIRECÇÃO E ADMINISTRAÇÃO:** AEIST - Av. Rovisco Pais, 1000 LISBOA - TELS.: 88 93 23/88 10 18 • **PUBLICIDADE** TÉCNICA - AEIST - Av. Rovisco Pais, 1000 LISBOA - TELS.: 88 10 18/89 75 15 • **COMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO:** CABOGRÁFICA, LDA., Rua das Biscoiteiras, Lote 18 (traseiras) - 2795 LINDA-A-VELHA • PUBLICAÇÃO TRIMESTRAL - 5000 EXEMPLARES • ASSINATURAS (4 números): PORTUGAL 500$00 - ESTRANGEIRO 12 US$.

técnica 3 • 88 NOVEMBRO 1988

1 EDITORIAL:

ARTIGOS CONVIDADOS

5 A ENGENHARIA DOS SISTEMAS DE DECISÃO
L. Valadares Tavares

ARTIGOS

21 OS CRISTAIS LÍQUIDOS. SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES
A. C. Ribeiro / J. L. Figueirinhas e M. H. Godinho

33 A SÍNTESE DUM PROCESSO QUÍMICO INDUSTRIAL, UTILIZANDO A TECNOLOGIA DO PONTO DE ESTRANGULAMENTO
Clemente Pedro Nunes e Bodo Linnhoft

NOTAS CIENTIFICAS

45 CONDUCTOR-BACKED DIELECTRIC SLAB: EFFECT OF UPPER-SHIELDING
C. Paiva e A. M. Barboda

55 POLYACETYLENE: A CONDUCTING POLYMER WITH ENORMOUS POTENTIAL APPLICATIONS
M. A. G. Martins / A. P. B. Oliveira e C. A. C. Sequeira

ISSN 0040-1714

ERRATA DA REVISTA TÉCNICA N.º 2, PÁG. 59 e 61

Expressão	Lê-se	Deve lêr-se
(2)	--- At^2]ds = 0	--- $A\dot{t}^2$] ds = 0
(6)	{[ ]}, , ,[ ]	{[ ], , ,[ ]}
	U^1_a	
	$U^i_{(a)}$	
	$U^i_{(a)}$	
K_{11}	$K_{11} = -\dot{A}_{rr}/2$	$K11 = -A_{rr}/2$
K_{33}	$K_{33} = [\quad]r^2$ ---	$K_{33} = [\quad]$ ---
K_{23}	$K_{23} = [-r\,B\gamma\theta$---	$K_{23} = [-\dot{r}\,BY_\theta$ ---
r	$r = m + (m^2 + a^2)^{1/2}$	$r = m \pm (m^2 + a^2)^{\frac{1}{2}}$

EDITORIAL

A saída a público deste número representa um indício claro de que a Técnica vai conseguir atingir a regularidade que se deseja e preconiza.

De facto, ainda este ano sairá outro número e assim se conseguirá em 1988 a publicação dos quatro números de 1988.

Esperamos que em 1989 a Técnica ocorra com regularidade, trimestre a trimestre.

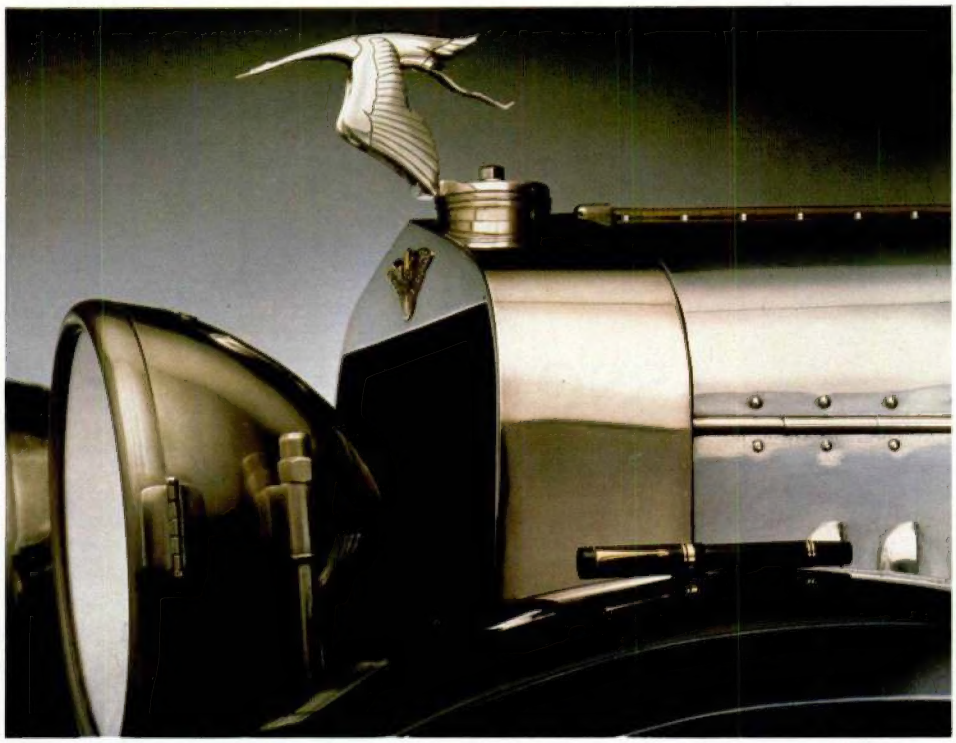
É agradável registar que tanto bastou que a Técnica reaparecesse para que começasse, desde logo, a afluir mais original.

Tenhamos pois esperança que nos serão asseguradas em 1989 as condições materiais de que actualmente dispomos.

Tenhamos esperanças que se observará um aumento significativo de Notas Científicas e Artigos.

SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES, LDA.

RUA DOS FANQUEIROS, 250, 2.º ESQ. ☎ 875640/1 1100 LISBOA



Não admira que já não se fabriquem carros como dantes. Fabricar uma caneta já é bem difícil.

Oh, que linhas elegantes do Hispano-Suiza de 1925! Oh, que linhas elegantes as da Parker Duofold de 1927!

Há já muito tempo que o automóvel é inacessível, mas a caneta, regressa felizmente de novo.

Desde há muito ansiávamos recriar este design prestigioso da Parker.

O nosso próximo centenário forneceu-nos o desejado pretexto.

Tal como os actuais "carros de sonho", a Parker Duofold Centennial cinzela peças que são autênticas obras-primas.

E por outro lado, orgulha-se de as produzir com tais cuidados que parecem fabricadas como nos velhos tempos.

Em vez de moldar o corpo e a tampa, fizémo-los a partir de um bloco sólido, como então.

Em vez de talhar o aparo em metal moderno, continuamos fiéis ao ouro.

Em vez de fender o aparo com um qualquer dispositivo moderno, ainda o fazemos manualmente, utilizando uma lâmina mais fina que um cabelo.

É um processo extenuante de fabricar uma caneta. Mas, tal como o Hispano-Suiza, o estilo e o prazer de usar são amplamente compensadores.

PARKER

ASSOCIAÇÃO INDUSTRIAL PORTUGUESA

O DESENVOLVIMENTO DA ECONOMIA DO PAÍS COM O PRESTÍGIO DE MAIS DE 150 ANOS

UM VASTO APOIO AO EMPRESÁRIO PORTUGUÊS

Economia e gestão empresarial, incremento do associativismo, feiras e exposições, desenvolvimento tecnológico, formação, ligação Universidade/Indústria e outras áreas económicas.

Pr. das Indústrias, 1399 Lisboa Codex, tlfs. 64 41 61 (10 linhas) - 64 53 41 (10 Linhas), telex 15650 AIPFIL P

A ENGENHARIA DOS SISTEMAS DE DECISÃO

L. VALADARES TAVARES

IST. 1988

RESUMO

Apresentam-se neste artigo as principais linhas de desenvolvimento da Teoria da Decisão e suas contribuições para a Engenharia moderna. Discutem-se ainda alguns resultados inovadores obtidos recentemente no IST.

ABSTRACT

The purpose of this paper is presenting the major areas of development of the Theory of Decision Making and their contributions to the modern Engineering. Innovative results recently obtained at IST are also discussed herein.

1 A ENGENHARIA ACTUAL: PARADIGMAS E EQUÍVOCOS.

À semelhança do que acontece com a generalidade das noções importantes, o conceito de **Engenharia** não é fácilmente definivel. No que respeita ao seu objecto, talvez se possa dizer que as actividades de Engenharia **visam controlar e aproveitar as condições e os recursos do meio ambiente, bem como realizar e gerir sistemas destinados à produção de bens ou serviços necessários às comunidades**. Todavia, será provávelmente mais pelos paradigmas que propõe e adopta que a Engenharia se identifica e distingue doutras actividades.

Original recebido para publicação em 27.04.88.

A - Paradigma da racionalidade

Em Engenharia, crê-se na obordagem pela **Razão** não se duvidando das vantagens que oferece em relação a outras abordagens, por exemplo, baseadas na afectividade.

B - Paradigma da estabilidade

Apesar de vivermos num mundo em permanente mudança e mutação, acredita-se na **estacionaridade** e, ou, **estabilidade** de muitos fenómenos o que permite identificar problemas a resolver e classificá-los segundo taxonomias diversas.

C - Paradigma metodológico

Julga-se prioritário estabelecer **métodos** para atacar as classes de problemas definidas desconfiando-se do livre arbítrio ou da simples intuição. Estes métodos assumem frequentemente a forma de sequência de estudos e regras ou até de manuais e regulamentos.

D - Paradigma científico

Crê-se nas potencialidades da Ciência para descrever o real em estudo, para compreender o seu comportamento e para melhorar a capacidade de intervenção.

E - Paradigma da eficácia

Apesar de não se ignorarem as múltiplas fontes de incerteza e aleatoriedade, acredita-se na capacidade de **"engenhar"** sistemas eficazes, isto é, sistemas que permitam atingir metas pré-definidas com índices de segurança ou fiabilidade muito elevados.

F - Paradigma da economia

O desenvolvimento de qualquer actividade de Engenharia deve pautar-se por preocupações de economia no sentido de evitar qualquer dispêndio desnecessário de recursos.

G - Paradigma tecnológico

A realização de qualquer obra de Engenharia implica não só concebê-la e projectá-la mas também escolher e inventar materiais, dispositivos e processos que permitam concretizá-la da melhor forma.

H - Paradigma comportamental

A Engenharia afasta-se das Ciências Puras ou Aplicadas por não buscar propriamente teorias ou enunciados universais mas sim por pretender conhecer o **comportamento** da realidade em que vai intervir a fim de conhecer respostas em função de intervenções e cenários alternativos de aleatoriedade e incerteza. Esta preocupação "comportamentalista" reduz, evidentemente, a generalidade das suas leis acentuando a importância do caso especifico e atribui-lhe um pendor eminentemente pragmático.

O desenvolvimento das actividades de Engenharia segundo estes paradigmas não tem deixado de criar equívocos diversos responsáveis frequentemente por atrasos e insuficiências no seu desenvolvimento.

O primeiro e mais frequente diz respeito à sua relação com a Ciências que utiliza, em especial no que concerne à Matemática e à Física. É vulgar exagerar-se a sua identificação com ramos aplicados destas disciplinas esquecendo-se que os seus objectivos são sempre distintos pelo que a motivação, os estilos e a orientação não poderão ser semelhantes.

Outro equívoco não menos habitual diz respeito à interacção com as Ciências Económicas que, tradicionalmente, se situam em áreas profissionais, e até escolas, distintas das da Engenharia. As preocupações de **valoração** e **avaliação**, de **eficácia** e **eficiência** já apontadas não são compativeis com atitudes " separatistas " neste âmbito.

Pelo contrário, a tendência actual tem sido a de procurar utilizar o contributo das diversas disciplinas pertencentes à área de Economia com intensidade não menor da relativa às outras Ciências Básicas.

Por último, refira-se o equívoco da complexidade que tem vindo a favorecer abordagens mais complicadas em detrimento de outras mais simples só por aquelas aparentarem a utilização mais abundante de conhecimentos científicos. Na verdade, não é objecto próprio da Engenharia desenvolver teorias cientificas mas tão sómente aproveitar delas o que mais útil se pode extrair para melhorar as realizações da Engenharia.

2. RACIONALIZAÇÃO DO PROCESSO DE DECISÃO

2.1 - O MODELO DA TEORIA DOS SISTEMAS.

Atendendo à já referida importância dos problemas de escolha ou decisão no contexto da Engenharia, não surpreende que se tenha vindo a estudar o modo de os formular, analisar e resolver evidenciando o muito que há de semelhante entre problemas de decisão vividos em especialidades distintas dos diversos ramos da Engenharia. Esta pesquisa tem-se baseado na Teoria dos Sistemas e na Investigação Operacional (KAUFMANN, 1968) por oferecerem grau de generalidade apreciável e por permitirem representar muitas das facetas mais significativas (Ver, por exemplo, Bertalanffy, 1969).

Os problemas de decisão a estudar prioritariamente apresentam fenomelogias muito variadas mas também algumas propriedades gerais a destacar:

a) implicarem escolhas relativamente à afectação de **recursos**, humanos ou materiais;

b) incluirem características e, ou, componentes não deterministicos cujo conhecimento é rodeado de **aleatoriedade** ou **incerteza**;

c) apresentarem um carácter fortemente **combinatório**, ou seja, a configuração de cada decisão resultar da combinação de escolhas parcelares pelo que a extensão do conjunto de alternativas cresce rapidamente atingindo níveis muito superiores aos previstos pela intuição humana.

O estudo destes problemas de decisão tem vindo a exigir um apreciável esforço de teorização, baseado, principalmente, na Teoria dos Sistemas a qual oferece a vantagem de permitir evidenciar o que há de essencial e geral na multiplicidade da diversidade,. Assim, importa recordar algumas noções assumidas como ponto de partida muito embora já resultem de operações de análise e de simplificação:

.**Decisor** (D) - Ente (singular ou colectivo) sujeito do processo decisório, ou seja, que goza

da propriedade de poder escolher, optar. Na verdade, este sujeito é frequentemente colectivo, designando-se então por actor todos aqueles que nele participam.

.**Sistema** (S) - Objecto da decisão, isto é. conjunto de realidades que serão afectadas pelas escolhas contidas na decisão o que pressupõe o estabelecimento duma fronteira g(S) que separe tais realidades das restantes.

.**Alternativas** (A) - Cada decisão possivel, isto e, julgada merecedora de apreciação por ser realizável.

.**Acção** (B) - Conjunto de actividades que concretizam a realização da escolha relativa a cada alternativa.

.**Factores de incerteza** (F) - Todas as solicitações que actuam sobre S e que não dependem das escolhas afectuadas por D.

.**Resultado** (R) - Conjunto dos efeitos que resultam, directa ou indirectamente, da acção inerente a cada alternativa. Designa-se por função de comportamento, (f), a relação existente entre R e (F;B).

.**Informação do Decisor** (I) - Todo o conjunto de conhecimentos e dados disponiveis pelo decisor nos momentos de decisão e que se supõem relevantes para as escolhas a efectuar.

.**Modelo de decisão** (M) - Representação simbólica de todas as operações relevantes para o processo de escolha em estudo.

Estes conceitos permitem a imediata obtenção de certas noções complementares tais como a de espaço das alternativas (Ω_A), espaços das acções (Ω_B) ou espaço dos resultados (Ω_R) e bem assim a representação do processo decisório segundo o modelo mais simples da Teoria dos sistemas que se representa na Fig.1.

2.2 O PROBLEMA DO GERAÇÃO DAS ALTERNATIVAS

A definição de Ω_A não deve ser considerada como um dado a priori do processo decisório mas antes como o resultado dum processo construtivo que depende não só do espirito inventivo do decisor mas também da adopção de técnicas exploratórias. A pesquisa dos dominios de grandezas caracterizadoras das decisões e a combinação das opções distintas quanto às suas componentes têm sido aperfeiçoadas por técnicas diversas tais como a **Análise Morfológica** correntemente utilizada nas fases de concepção e inovação dos produtos de muitos ramos de Engenharia.

Em geral estes processos e a própria realidade costumam originar espaços Ω_A contínuos e com dominios muito vastos que não são fácilmente tratados racionalmente pelo que urge desenvolver técnicas de **redução** simplificadoras de Ω_A . Esta redução traduz-se, em geral, pela discriminação de Ω_A substituindo-se por $\Omega_{A'}$ sendo $\Omega_{A'}$ um conjunto finito de alternativas representativas de Ω_A. Esta representatividade pressupõe uma **Taxonomia** que sub-divida Ω_A.em classes, tanto quanto possivel representadas por um tipo único o que exigirá elevados índices de homogeneidade no interior de cada classe. Assim, $\Omega_{A'}$ será evidentemente, a colecção completa deste tipos. Observe-se que a noção de homogeneidade referida deve basear-se na função f já introduzida o que pressupõe conhecimento do decisor sobre S reforçando-se assim a perspectiva de que só em fases avançadas do processo decisório é que se vão obtendo definições aperfeiçoadas de Ω_A ou$\Omega_{A'}$.

Em geral, mesmo utilizando as técnicas de redução referidas, é geralmente elevado o número de alternativas a estudar importando então representá-las de forma eficiente sendo de referir contributos disciplinares úteis tais como os produzidos pela **Teoria de Grafos**.

O modelo apresentado permite evidenciar algumas dificuldades inerentes à análise dos conceitos apresentados:

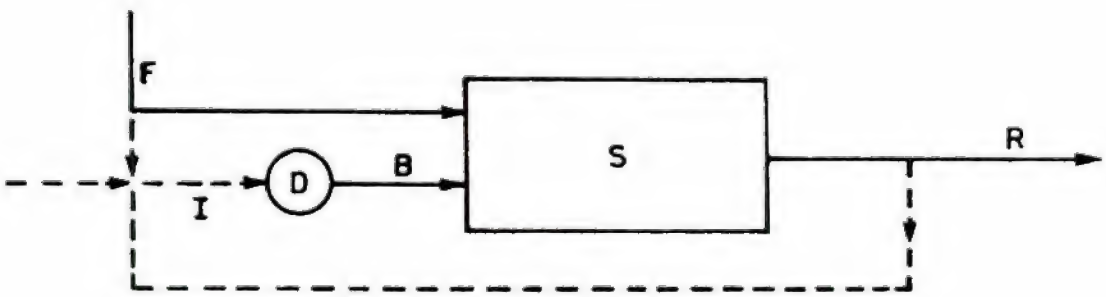


FIGURA 1 - Modelo do processo decisório

a) A distinção entre D e S não é fácil. Habitualmente desenvolvem-se relações de pertença ou rejeição com forte intensidade afectiva que não são compatíveis com esta distinção. Noutros casos, D é mesmo parte de S ou S parte de D.

b) O conteúdo de D também não é simples. Para além de poder conter múltiplos actores, pode também ser considerado como uma estrutura de múltiplos decisores com alternativas e escolhas diversas. Então, neste caso cada decisor deve incluir em S tudo o que respeita aos restantes decisores, designando-se estes problemas de **jogo**. Observe-se que não se estudarão estes problemas (RAIFFA, 1985) neste artigo por se crer que ultrapassa o seu âmbito.

c) A distinção entre B e F também pode ser difícil de caracterizar. A conquista da capacidade de intervenção sobre S é, em geral, função também das escolhas de D. Outrossim, a capacidade de previsão por parte de D e o próprio I reduzem a incerteza inerente a F.

d) A noção de resultado implica distrinçar os efeitos da alternativa escolhida o que é, em geral, difícil, pois implica saber o que teria acontecido no caso contrário. A via resolutiva deste problema é a do **estudo comportamental** de S, ou seja, procurar conhecer a função $R = f(F;B)$ referida, $\Omega_F \times \Omega_B - \Omega_R$.

e) O fluxo de **informação**, I, resulta dos conhecimento de D, da redução de incerteza de F mas também do conhecimento de R que permite ir melhorando o conhecimento de f. Todavia, este melhoramento pressupõe uma noção de sequencialidade no processo de informação-decisão o que complexifica a formulação anterior.

Todavia, os conceitos apresentados e o modelo representado são especialmente úteis por servirem de ponto de partida para a formulação das principais questões e linhas de orientação metodológica e que se enunciam nos sub-capítulos seguintes.

2.3. O PROBLEMA DA TIPOLOGIA DAS DECISÕES

Pretendendo-se racionalizar o processo de decisão a fim de apoiar o decisor, importa esclarecer que tipos de escolhas existem já que têm consequências metodológicas distintas. Supondo que se determinou previamente $\Omega_{A'}$, podem definir-se os seguintes tipos fundamentais de escolha:

- Selecção dum sub-conjunto de $\Omega_{A'}$, $\Omega_{S'}$ caracterizado pela sua **preferência** em relação ao seu complementar em $\Omega_{A'}$, Ω_S.

Esta noção de preferência aplicada a $\Omega_{A'}$ significa que qualquer elemento $a \varepsilon \Omega_{S'}$ é preferencial a qualquer outro b com $b \varepsilon \Omega_{S'}$.

As alternativas pertencentes a $\Omega_{S'}$ recebem designações diversas consoante o contexto tais como "alternativas de mérito" ou "alternativas seleccionadas", enquanto que Ω_S é geralmente considerado como um conjunto de alternativas a rejeitar.

- **Escolha** de uma e só uma alternativa

Neste caso exige-se que $\Omega_{S'}$ tenha um só elemento o que, em geral, suscita mais dificuldades ao longo do processo decisório. Trata-se, pois, dum caso particular e mais restringido do problema anterior.

- Distribuição dos elementos de $\Omega_{A'}$ por **classes** previamente definidas.

Este tipo de problema corresponde à classificação de candidatos em classes de qualificação ou a problemas de afectação bem conhecidos onde cada classe corresponde a outras decisões bem definidas.

Poder-se-à dizer que é uma generalização do primeiro problema que incluía apenas duas classes.

- **Ordenação** dos elementos de $\Omega_{A'}$.

Este problema tem uma estrutura semelhante à do anterior exigindo-se que cada classe só contenha uma alternativa, ou, em casos excepcionais, permitindo-se que uma classe contenha mais do que uma alternativa desde que se considerem "empatadas", isto é, equivalentes na apreciação que merecem pelo decisor.

Como é óbvio, estes tipos de escolha podem estar associados a processos localizados num só instante do tempo ou, pelo contrário, a sequências decisórias em que os momentos de decisão são separados pela recepção de informação adicional. Podem também ser perspectivados para uma imagem (representação, conhecimento) única de S ou antes para conjuntos de imagens relativas e tudo aquilo que o decisor não controla, designando-se então a regra de escolha selecionada por D de **estratégia**.

2.4 O PROBLEMA DA CARACTERIZAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DAS ALTERNATIVAS

As alternativas devem ser caracterizadas por descrições que contenham, tanto quanto possível todas as perspectivas relevantes para a tomada de decisões. Assim, não interessará insistir em características não dependentes da escolha tais como aquelas comuns a todas as alternativas nem tão pouco acrescentar dados e informações resultantes apenas da preocupação de acumular pormenores sobre cada opção. Esta diferença de óptica afasta, frequentemente, o consultor do apoio à decisão em relação ao técnico especialista que se sente mais confortado com volumosas acumulações de descrições de especialidade.

Entretanto, é geralmente ao longo do próprio processo decisório que se vão corrigindo e completando as caracterizações de acordo com as perspectivas de apreciação das alternativas que corresponde a eleger algumas características e, ou, a construir outras que se julguem importantes para a sua apreciação, as quais se designam de **atributos** ou de critérios (no sentido mais geral ,ver ROY, 1985). Estes critérios podem traduzir-se por grandezas definidas através de variáveis reais (investimento, caudal, distância, área, massa, centralidade, custo de manutenção, indice de poluição, frequência de produtos defeituosos, luminosidade, etc) ou por apreciações qualitativas dizendo respeito a perspectivas diversas tais como estética, tranquilidade, facilidade, simplicidade, harmonia, conforto, familiaridade, identidade etc.. Geralmente, é possível associar a cada uma destas perspectivas variáveis reais que contribuem quantitativamente para a sua definição já que se supõe que são causa da impressão produzida no decisor. Por exemplo, o conforto resultará também de certas variáveis climáticas, o belo de certos equilibrios formais, o simples de estruturas facilmente legiveis, a tranquilidade de ausência de perturbações, etc..Note-se, porém, que este esforço de quantificação pode também ser nefasto quando conduzir a uma fragmentação exagerada de atributos, reduzindo o seu significado global.

Muito embora sempre se tenha reconhecido a existência de critérios múltiplos na apreciação das decisões em Engenharia, a sua principal tradição consiste em representá-los por variáveis reais dimensionalmente homógeneas e assim compôr uma função aditiva cujo máximo ou mínimo (sujeito a restrições) deve ser pesquisado, Esta abordagem tem potencialidades importantes (ver TAVARES, 1986, a) mas foi frequentemente adoptada de forma menos crítica ou esclarecida. Recentemente, desenvolveram-se metodologias particularmente úteis para o seu melhor aproveitamento (ver o sub-capitulo 3.1.) e outras que podem, alternativamente também ter grande utilidade no apoio aos processos decisórios (ver o sub-capitulo 3.2).

2.5 O PROBLEMA DO ESTABELECIMENTO DE PREFERÊNCIAS

A noção de escolha implica, óbviamente , a noção de preferência. Ora este conceito terá de ser aplicado segundo cada critério e terá de ser também estabelecido para a síntese dos diferentes critérios utilizados . Começando pelo caso mais simples, dever-se-à permitir que o decisor possa comparar duas alternativas (**a**,**b**) segundo certo critério j e conclua, por exemplo, **a** P **b**, isto é, **a** é preferível a **b**, ou, pelo contrário, **b** P **a**.

Isto significa que estabelecer relações de preferência é, fundamentalmente, introduzir o conceito de ORDEM em Ω_A, o qual se considera como uma noção primitiva (à semelhança das noções de elemento e de conjunto).

Contudo, poderá também acontecer que o decisor considere estas duas alternativas como equivalentes, **a** E **b**, ou as considere indiferentes, **a** I **b**, muito embora não possa garantir a sua equivalência. Por último, poderá acontecer que o decisor não seja capaz de as comparar, **a** R **b**, ou que, pelo contrário, goste de graduar a intensidade de preferência, utilizando, pelo exemplo, dois ou mais graus de intensidade. Em resumo, compararmos realidades alternativas é uma atitude natural em todos nós mas não é de forma alguma evidente o modo de construir **sistemas lógicos** que traduzam tais comparações entre pares de alternativas.

Estes sistemas dizem-se Sistemas Relacionais de Preferência (SRP) (ver ROY, 1985) e têm de tomar posição sobre diversas questões tais como o conjunto de relações binárias utilizáveis, as exigências de coerência, etc.

Considerando que existe apenas P (e a sua inversa P^-, ou seja, se **a** P **b** então **b** P^- **a**) tem-se o sistema chamado Ordem o qual é frequentemente utilizado em Psicologia (EDWARDS, 1954). Se se introduzir E diz-se Pré-Ordem (VINCKE, 1980) e qualquer SRP permitindo a incomparabilidade diz-se parcial em oposição aos restantes que se podem qualificar de completos. A introdução de I origina novos SRP tais como o da Quase-Ordem ou da Pseudo- Ordem.

Apresentam-se em 3.2 alguns dos seus conceitos mais importantes.
A segunda questão consiste em saber como devem ser agregadas comparações binárias segundo critérios

múltiplos. É sem dúvida, uma questão mais difícil do que a primeira e que será abordada nos sub-capítulos seguintes.

Todavia, importa começar por questionar o que poderá ser a racionalização desta etapa do processo decisório, julgando-se pouco controverso concluir que deverá assentar fundamentalmente na descrição do comportamento do decisor (modelação de D). Todavia, se se reduzisse a esta preocupação, não se estaria a apoiá-lo mas tão sómente a descrevê-lo. Ora, importa não esquecer que tais descrições ao serem conhecidas pelo decisor devem ajudá-lo a identificar-se, a esclarecer-se, a conhecer-se, estabelecendo-se para o efeito um processo interactivo Decisor ⇔ Modelo do Decisor. Na verdade, poderá definir-se um modelo interactivo como sendo todo aquele que vai alterando, interactivamente, o estado de conhecimento do decisor não apenas sobre S mas também sobre si próprio.

Esta reflexão mostra, pois, que os instrumentos de apoio à decisão devem orientar-se não só para o conhecimento de S mas também para o de D, o qual não deve ser encarado como um ente estático e pré-definido mas sim como um sujeito activo a viver um processo evolutivo.

Esta nova orientação, distinta da tradicionalmente adoptada pela escola americana da Teoria da Utilidade (FISHBURN, 1984), que pressupõe o decisor plenamente esclarecido sobre a sua estrutura de agregação de preferências não a alterando ao longo do processo decisório tem vindo a ser investigada principalmente no quadro das culturas europeias.

Em resultado desta orientação, espera-se racionalizar não só o processo de escolha mas também o próprio decisor, considerando-se os instrumentos desenvolvidos como um apoio e não como um substituto do decisor.

2.6 O PROBLEMA DA VALORAÇÃO

A sociedade moderna baseia-se intensivamente na representação de preferências por variáveis reais que se supõem quantificar a opinião do decisor. Considerando o caso unicritério, associa-se a cada par de alternativas (**a**,**b**), um real, v(**a**,**b**), positivo, nulo ou negativo, exprimindo a intensidade de preferência de **a** sobre **b** (quanto mais elevado, tanto mais **a** é preferivel a **b**. Se fôr zero, **a** é equivalente a **b** e se for negativo, **b** é preferivel a **a**). Esta definição permite, obviamente, estabelecer relações de preferência ou equivalência entre acréscimos de preferências. ou seja, pode dizer, por exemplo que

$$v(\mathbf{a},\mathbf{b}) > v(\mathbf{c},\mathbf{d}) > 0$$

o que significa que o melhoramento resultante de passar de **b** para **a** (**b**→**a**) é preferencial ao de (**d**→**c**). Esta função v diz-se graduação.

Observe-se que esta função é definida a menos de uma transformação linear e que, uma vez aceite a sua existência, é sempre possivel definir uma função real, valor de cada alternativa, v (a), também definida a menos de uma transformação linear e sendo

$$v(\mathbf{a},\mathbf{b}) = V(\mathbf{a}) - V(\mathbf{b}).$$

Esta quantificação corresponde a traduzir a intensidade de preferência de **a** em relação a **b** através da distância euclidiana definida em R^1 entre V(**a**) e V(**b**). Tem-se pois, a habitual condição de cadeia:

$$d(\mathbf{a},\mathbf{b}) = d(\mathbf{a},\mathbf{c}_1) + d(\mathbf{c}_1\mathbf{c}_2) + \ldots + d(\mathbf{c}_m,\mathbf{b})$$

representando por d(x,y) a referida distância entre x e y e por $\{\mathbf{a}, \mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \ldots \mathbf{c}_m, \mathbf{b}\}$ um conjunto de alternativas em estudo.

Observe-se que a escolha da métrica euclidiana é plenamente arbitrária talvez resultante da sua utilidade no estudo do mundo real onde vivemos. E, todavia, mesmo adoptando esta métrica, convirá não esquecer que a condição de cadeia apresentada já não é válida em R^N associando as N dimensões deste espaço aos N critérios de apreciação pois então, em R^N, $d(\mathbf{a},\mathbf{b}) \leq d(\mathbf{a},\mathbf{c}_1) + d((\mathbf{c}_1,\mathbf{c}_2) + d(\mathbf{c}_1\mathbf{c}_3) + \ldots + d(\mathbf{c}_n,\mathbf{b})$

É muito duvidosa a justificação desta inequação se aplicada aos problemas de preferência pelo que os defensores das métricas euclidianas aplicadas a estes problemas preferem ficar em R^1(ver, por exemplo, HICKS et al, 1943).

A fundamentação associada à existência desta função valor para a decisor individual tem vindo a ser estudada especialmente na Teoria Economica desde o século XVIII (BENTHAM, 1789). Na verdade, numerosos autores têm considerado que a escolha individual está associada à maximização duma função definidora da sua satisfação em resultado da alternativa escolhida supondo-se que o "homem-económico" possui informação completa, é infinitamente sensivel e adopta uma abordagem racional (Neste contexto, V (.) designa-se por função utilidade).

Infelizmente, a aplicação deste conceito à combinação de diferentes bens levanta dificuldades sérias, surgindo então a hipótese da aditividade linear para facilitar a sua resolução (EDWARDS, 1954). Todavia, na generalidade dos casos, esta hipótese é rejeitada por fortes evidências experimentais o que justificou o conceito de curva da indiferença (EDGEWORTH, 1881) que não é mais do que a partição de $\Omega_{A'}$ em $\Omega_1,....\Omega_M$ tendo-se $\Omega_i \cap \Omega_j = 0$ com $i \neq j$ (i, j = 1,..., M), $\cup_i \Omega_i = \Omega_{A'}$, supondo que se pode sempre estabelecer uma relação de ordem em $\Omega_1,.....\Omega_M$ o que significa que Ω_1 é preferivel a ou é preferido por Ω_j com $i \neq j$, i, j = 1, ..., M. (Note-se que não é permitida a equivalência entre Ω_1 e Ω_j). Esta evolução corresponde a deixar de ter uma definição cardinal da função utilidade passando a adoptar-se uma definição baseada na relação de Ordem já referida. Observe-se também que a generalização de V (definido em R^1) para o caso do decisor incluir grupos sociais tem sido estudada na Economia do Bem Estar (GRAFF, 1957) tendo-se inicialmente procurado estabelecer uma função utilidade aditiva (KALDOR, 1939) que se veio mostrar fonte de equívocos e incoerências. A moderna Teoria do Bem Estar (MISHAM, 1981) tem vindo a explorar as potencialidade de SRPs sendo importante abservar que o Teorema de Impossibilidade de ARROW (ARROW, 1951) vem sendo, recentemente, resolvido através da flexibilização das condições de coerência do SRP adoptado.

Perguntar-se-à então o que se pode concluir quanto à existência eventual duma função valor se se adoptar uma abordagem baseada em SRPs. A resposta a esta questão tem sido obtida durante os últimos 20 ou 30 anos, podendo dizer-se que em certos casos (por exemplo, a Pseudo-Ordem, a Quase Ordem e a Hiper-Ordem) existem funções reais, g(**a**), interpretáveis em termos de intervalos, o que significa, por exemplo, (g(**a**)-g(**b**))>p equivale a um determinado juizo preferencial (VINCKE, 1980).

2.7 O PROBLEMA DA AGREGAÇÃO MULTI-ATRIBUTO

Como já se referiu, a generalidade dos problemas de decisão implica a consideração de múltiplas perspectivas para qualificar as alternativas constantes de $\Omega_{A'}$. Estas perspectivas não deverão ser consideradas como "primitivas" na racionalização do processo decisório mas sim como o resultado de operações prévias de abstracção e análise pois cada atributo é o resultado de definições mais ou menos elaboradas (fiabilidade, custo, segurança, conforto, dedicação, eficiência, economia, pontualidade, etc.).

O número de atributos depende muito do problema em estudo mas julga-se que muitos dos problemas de Egenharia podem ser estruturados com base em três atributos, (TAVARES, 1984) cada um dos quais pode, por sua vez, resultar de outros sub-atributos. Citem-se, a título exemplificativo, algumas situações-tipo:

a) avaliação e selecção de empreendimentos:

. Custos de investimento
. Custos de funcionamento e manutencão
. Serviços ou outros benefícios gerados pelo empreendimento

b) escolhas tecnológicas:

. Custo-eficácia (viabilidade de curto prazo)
. Impactos ambientais
. Efeitos sociais e politicos

c) Gestão de projectos

. Custo-benefício actualizado
. Prazo
.Risco de não cumprimento das metas de calendário

Para certos atributos, não é difícil associar-lhes uma função valor, $V_j(.)$, enquanto que para outros apenas se podem estabelecer comparações entre pares alternativos.

A forma de agregar as comparações e, ou, valorações segundo atributos múltiplos tem sido estudada por numerosos autores propondo modelos, métodos e técnicas diversas, (ver por exemplo, ROY 1973 e SAATY, 1977). Em termos gerais, podem classificar-se estes processos em três grandes grupos: os compensatórios, os não compensatórios e os mistos. No primeiro grupo, admite-se sempre a possibilidade de estabelecer compensações entre os diversos atributos sendo nomeadamente a média ponderada das funções de valor para os M atributos o exemplo mais conhecido e adoptado.

Pelo contrário, a abordagem não compensatória exige relações ou qualificações especificas para cada atributo (e independentemente do que se verifica nos restantes atributos) a fim de poder concluir sobre o valor ou a preferência entre alternativas.

É., por exemplo, o caso de num concurso com N candidatos, e M atributos, atribuir a cada candidato uma classificação, V (i), dada por

$$V(i) = \min_j V_j(i) \text{ ou } V(i) = \max_j V_j(i)$$

Semelhantemente, poderão estabelecerem-se comparações binárias entre pares de candidatos (por exemplo, a sobre b) atribuindo a comparação menos (ou mais) vantajosa para a segundo os M atributos considerados.

Os métodos mistos incluem análises dos dois tipos anteriores e não se duvida ser o modelo Electre I (ver ROY, 1973) aquele que mais se tem divulgado. Neste modelo, diz-se que a prevalece.[1] sobre **b** (**a** não é preferivel em relação a **b**) se e só se o índice de concordância de **a** sobre **b** (C_{ab}) fôr superior ou igual a certo limiar (1, limiar de concordância) e ainda se o índice de discordância (D_{ab}) fôr inferior a certo limiar (l', limiar de discordância).

O índice de concordância é de natureza compensatória já que é dado por

$$C_{ab} = \frac{\sum_{j \varepsilon J'} W_j}{\sum_{j=1}^{M} W_j}$$

sendo J o sub-conjunto de atributos para os quais **b** não é preferivel a **a** e sendo W_j o coeficiente de importância relativa do atributo j.

Pelo contrário, o índice de discordância é não compensatório, assumindo o carácter de veto:

$$D_{ab} = \max_{j \varepsilon J'} | V_j(\mathbf{a}) - V_j(\mathbf{b}) |$$

sendo J´o sub-conjunto de atributos para os quais $V_j(\underline{a}) \leq V_j(\underline{b})$.

2.8 O PROBLEMA DA INCERTEZA E DO RISCO

Um dos desafios mais polémicos e sempre lançados à racionalização do processo decisório consiste no tratamento da incerteza e do risco. Na verdade, a existência do vector F e a dificuldade de predizer o comportamento de S originam dúvidas sobre R pelo que cada elemento de $\Omega_{A'}$ passa a ser caracterizado por mais do que uma configuração alternativa de atributos, agora designados de predicados atendendo à sua variabilidade. Em certas situações, ditas de Risco , é possivel probabilizar as realizações alternativas das configurações referidas podendo então tirar-se partido da abordagem estatistica (Teoria Estatistica da Decisão, Raiffa, 1970). A introdução desta hipótese na valoração das alternativas foi especialmente estudada no quadro da Investigação Operacional devendo referir-se a conhecida Teoria da Utilidade de Von Newmann e Morgenstern baseada nos axiomas que se apresentam seguidamente (Von Newmann et al, 1954).

Designando-se por L a participação do dominio de V, Ω_v num conjunto $L = l_1, \ldots, l_k$ sendo $l_i \cap l_j = 0$ com $i \neq j$ e $U_i\, l_i = \Omega_v$, e designando-se por $p_a(i)$ a probabilidade de ocorrer l_i tomando-se a decisão **a**, admite-se que:

> **Axioma 1** : Para qualquer par de alternativas (**a,b**) caracterizados por $p_a(i)$ e $p_b(i)$, tem-se sempre um dos três casos.
>
> **aE**$\underline{\mathbf{b}}$ (e **b E a**) ou **a Pb** ou **bPa**.
>
> **Axioma 2** : E e P são transitivas, ou seja, se **aEb** e **b E c** (ou **a P b** e **b P c**) então **a E c** (ou **a P c**).
>
> **Axioma 3** :Para qualquer trio de alternativas (**a, b, c**) com **c P b** e $\underline{\mathbf{b}}$ **P a**; existirá um valor único de Π ($0 \leq \Pi \leq 1$) para a qual a lotaria {(**a, c**) ; Π} é equivalente a **b**. (Designa-se por lotaria " (**a,c**); Π " uma nova alternativa tal que, se fôr escolhida, corresponda à realização dum ensaio aleatório do qual resulta a ocorrência do resultado **a** com probabilidade Π e do de **c** com probabilidade (I - Π)).

A inclusão nesta abordagem da hipótese multi-critério tem sido também objecto de trabalhos recentes (ver FISHBURN, 1977).
Outra linha importante também desenvolvida para tratar os problemas de risco diz respeito à Teoria dos Extremos que concentra a sua atenção no estudo dos eventos raros (baixas probabilidades) mas altamente significativos pelas suas consequências (catástrofes, grandes sucessos, etc.).

Estas duas perspectivas têm vindo a tirar partido da noção de esperança matemática cujas potencialidades e limitações foram inicialmente discutida por Bernoulli.

3.DESENVOLVIMENTOS RECENTES

A fim de ilustrar as potencialidades das metodologias de apoio à decisão usando as linhas de racionalização apontadas anteriormente, é interessante apresentar dois resultados importantes recentemente obtidos no Instituto Superior Técnico.

---

(1) O termo prevalência é proposto pelo autor para traduzir o termo inglês outranking ou o equivalente francês surclassement.

3.1 O MODELO TRIDENT (in TAVARES, 1984)

Conforme se referiu anteriormente, a adopção da utilidade compensatória na agregação, para cada alternativa i, das suas apreciações segundo os diversos critérios (j=1, ...,M), tem-se traduzido geralmente pela definição duma função utilidade (dita " Função Utilidade Multi-Atributo", in Roy 1985) que agregue as funções de valor relativas aos diferentes atributos ($V_j(i)$) :

$$V_{(i)} = U(V_1(i),..., V_j(i),... V_M(i),).$$

Ora, o caso mais frequentemente adoptado consiste em admitir para U uma estrutura linear e aditiva, ou seja:

$$V(i) = \sum_j W_j \cdot u_j(i)$$

Sendo $W_j$os coeficientes de ponderação adoptados (com $\Sigma_j \; u_j = 1$) e representado por $u_j(i)$ uma transformada de V_j (i). Esta transformada pode assumir formas diversas tais como :

a) $u_j(i) = V_j(i)$;

$$b)\; u_j(i) = \frac{V_j(i) - min_i(V_j(i))}{max_i V_j(i) - min_i V_j(i)}$$

se se pretender padronizar a contribuição de cada função valor em termos relativos da variação conhecida em $\Omega_{A'}$;

c) $u_j(i) = f_j(V_j(i) - \min_i V_j(i))$

ou

c') $u_j(i) = -f_j(\max_i V_j(i) - V_j(i))$

se se pretenderem também arbitrar " razões de troca" ("trade-offs") para inicio de análise:

$$\left(\frac{\delta u_k(i)}{\delta u_m(i)}\right)_{V(i)=C^{te}} = -\frac{f_m \cdot W_m}{f_k \cdot W_k}.$$

A escolha da tranformação mais aconselhável depende, como é evidente, da natureza e das características de problema em estudo. Todavia, surge sempre como questão central a escolha da ponderação pelo que importa desenvolver modelos que permitam aprovar a escolha dos coeficientes W_j. Assim sendo, e atendendo à importância especial de que se reveste o caso de M ser igual a 3, desenvolveu-se um modelo original ("Triangular Decision Technique" - TRIDENT) aproveitando também conceitos da abordagem baseada em comparações binárias, que, e através dum processo de interacção com o decisor, o ajuda a tomar posição quanto à ponderação.

Este modelo, após algumas análises preliminares, estuda o problema da ordenação das N alternativas (i=1,...,N) determinando no espaço dos pesos (definivel em R^2 já que $W_1 + W_2 + W_3 = 1$) os lugares geométricos da equivalência e da preferência para cada par (i, i').

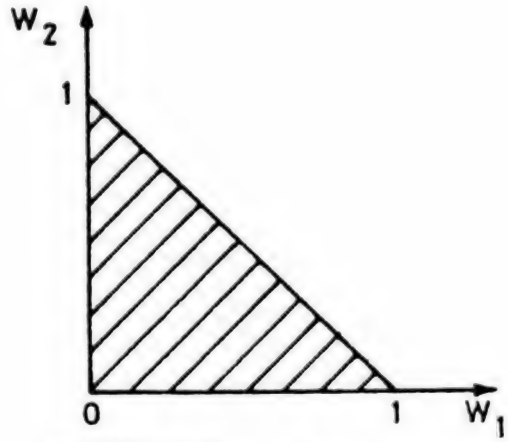


FIGURA 2 - Espaço de ponderação

O espaço das ponderações possiveis (Ω_W) é limitado pelo triângulo apresentado na Fig. 2 e a equivalência entre duas alternativas (i, i') é representável por uma recta (recta de equivalência) atendendo à expressão analitica de V (i), obtendo-se para os N (N- 1) /2 pares possiveis "mosaicos" do tipo do incluido na Fig. 3. Observe-se que cada recta de equivalência, se interceptar Ω_W, particiona-o em dois sub-espaços (Ω'_W, Ω''_W) sendo uma das alternativas preferível à segunda num deles e preferida pela segunda no outro sub-espaço. Assim se

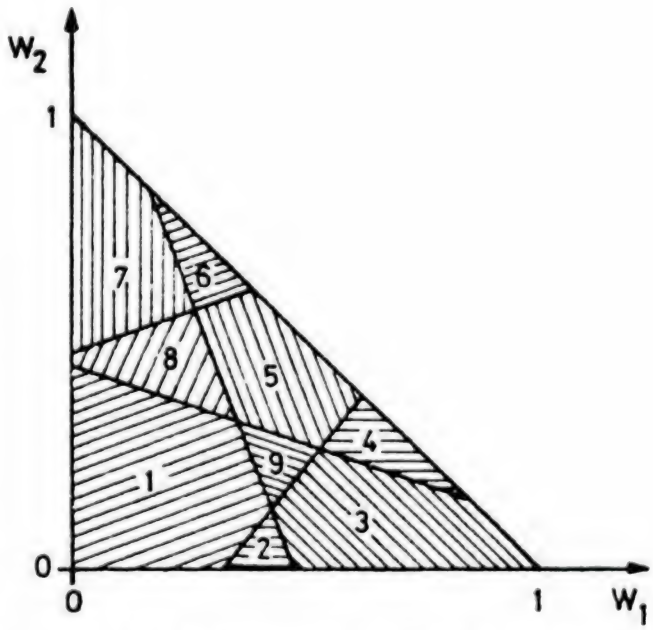


FIGURA 3 - Mosaico das rectas de indiferença

conclui fácilmente que cada sub-espaço não interceptado por rectas de equivalência ($\{\Omega_k\}$) é o dominio de validade de cada ordenação possivel para Ω_A·pelo que a sua localização e a sua extensão dão ao decisor informações que poderão ser muito úteis para concluir sobre a adequação e a estabilidade de cada ordenação. Estes sub-espaços Ω_k, são necessáramente convexos e a sua caracterização e determinação podem ser fácilmente implementados computacionalmente

QUADRO I

Decisão	T	C	R
1	410	581,5	27
2	410	565,3	45
3	435	557,5	27
4	435	543,9	45

CARATERIZAÇÃO DAS ALTERNATIVAS POSSIVEIS

A titulo exemplificativo cite-se o problema de planeamento de certo empreendimento (TAVARES, 1986) para o qual se constroem quatro decisões alternativas caracterizadas pela duração total sem ocorrência de atrazos, T (em semanas), pelo valor actualizado do custo total (em 10^5 dolares dos EUA), e pela probabilidade de não conseguir completar o empreendimento de T devido a atrazos, risco R (em percentagem).

A presentam-se no Quadro 1 as características destas alternativas. Adoptando-se a transformação c) com $f_1 = f_2 = f_3 = 1$, obteve-se o Quadro 2 e o mosaico apresentado na Fig.4,pormenorizando-se no Quadro 3 as razões de troca para os vertices dos poliedros Ω_K.

QUADRO 2

Decisão	T	C	R
1	0	-37,6	0
2	0	-12,4	-18
3	-25	-13,7	0
4	-25	0	-18

MARIZ $u_j(i)$

Em função das razões de troca referidas. o decisor considera apenas aceitável o sub-espaço {a,b,c,m} a fim de evitar qualquer ponto com

$$\left|\frac{\delta u_1(i)}{\delta u_2(i)}\right|_{V(i)} ou \left|\frac{\delta u_3(i)}{\delta u_2(i)}\right|_{V(i)}$$

igual ou superior a 2. Ora, com esta restrição, verifica-se que as alternativas vencedoras são 1 ou 2, preferindo-se 2 no caso de W_3 ser menor do que 71% do peso atribuido ao segundo critério. Esta consideração colhe a adesão do decisor que acaba por seleccionar 2 deixando 1 em segundo lugar.

Aplicações deste modelo a outros dominios (designadamente, da Engenharia Municipal).

QUADRO 3
ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

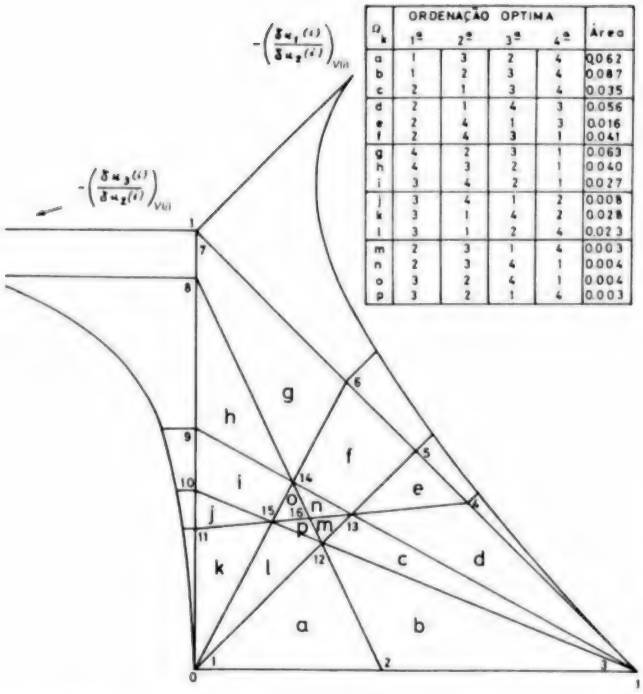
Ponto	$(\delta u_1(i)/\delta u_2(i))_{V(i)}$	$(\delta u_1(i)/\delta u_2(i))_{V(i)}$
1	-	0
2	0	0
3	0	-
4	- 0.67	- ∞
5	- 1.05	- ∞
6	- 2.02	- ∞
7	- ∞	- ∞
8	- ∞	- 13.84
9	- ∞	- 1.31
10	- ∞	- 0.71
11	- ∞	- 0.48
12	- 1.05	- 0.71
13	- 1.05	- 1.31
14	- 2.02	- 1.31
15	- 2.02	- 0.71
16	- 1.38	- 0.93

$(\delta u_1(i)/\delta u_2(i))_{V(i)}$ em sem./10^5 u.s.dol.

$(\delta u_3(i)/\delta u_2(i))_{V(i)}$ em % /10^5 u.s.dol.

encontram-se já publicados em revista da especialidade (ver, por exemplo, BANA e COSTA, 1988).

Observe-se, portanto, que este modelo é , no fundo, uma análise de sensibilidade desenvolvida no espaço dos pesos e será concretizada computacionalmente oferecendo diversas iteracções gráficas e numéricas como o decisor a fim de o ir ajudando a conhecer melhor as alternativas a as suas próprias preferências.



Ω_k	ORDENAÇÃO OPTIMA 1ª	2ª	3ª	4ª	Área
a	1	3	2	4	0.062
b	1	2	3	4	0.087
c	2	1	3	4	0.035
d	2	1	4	3	0.056
e	2	4	1	3	0.016
f	2	4	3	1	0.041
g	4	2	3	1	0.063
h	4	3	2	1	0.040
i	3	4	2	1	0.027
j	3	4	1	2	0.008
k	3	1	4	2	0.028
l	3	1	2	4	0.023
m	2	3	1	4	0.003
n	2	3	4	1	0.004
o	3	2	4	1	0.004
p	3	2	1	4	0.003

FIGURA 4 - Mosaico obtido pelo modelo TRIDENT para o problema do quadro 2

3.1 A HIPER - ORDEM (IN TAVARES, 1988).

O SRP tradicionalmente mais utilizado é a **Pré-Ordem** que inclui, como já foi referido, as relações de equivalência e de preferência. Todavia, este sistema apresenta importantes limitações, especialmente resultantes da transitividade de E tal como foi claramente explicitado pelo famoso paradoxo, de Luce (ver Luce, 1956): Em resumo, tendo-se **a** E $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_1$ E $\mathbf{b}_2$,....$\mathbf{b}_n$ E **c**, é fácil encontrar situações em que a $\bar{E}$ c não é verdadeiro.

Por estes motivos, surge a relação de indiferença. I, que já não é transitiva, podendo dizer-se que o mais conhecido SRP desenvolvido e incluindo I é a Pseudo-Ordem (Roy, 1973) que inclui também as relações de preferência fraca (Q) e forte(P)

Supondo que se reduzem todos os conjuntos de alternativas equivalentes entre si a uma única decisão pode-se simplificar a apresentação deste sistema omitindo E. Tal como é habitual, considera-se aqui que I é simétrica e reflexiva, Q e P são assimétricas, e , portanto não reflexivas.

Neste sistema, as condições de cadeia exigem que:
S.I.S. $\subset$ S
$S^2 \cap I^2 = 0$
P.P.P $\subset$ P
$P^2 \cap P^2 = 0$
P.I.Q $\subset$ P, Q.I.P P $\subset$ P.Q.I.$\subset$ P, I.Q.P. $\subset$ P

utilizando-se as convenções seguintes (sendo R, R_1,R_2,R_3,R_4 elementos ou sub-conjuntos do conjunto {P-, Q-. I. Q. P}) :

a) $R_1.R_2$.(ou R_1,R_2,R_3) $\subset R_4$
significa que $\underline{a}$ R $\underline{b}$ com $R \subset R_4$ se ($\underline{a}R_1$,$\underline{b}$) $\cap$ ($\underline{b}R_2\underline{c}$) (ou ($\mathbf{a}R_1$ **b**) $\cap$ ($\mathbf{b}R_2\mathbf{c}$) $\cap$ ($\mathbf{c}R_3\mathbf{d}$)) ;

b) $\mathbf{a}R_1{}^2$ **b** significa ($\mathbf{a}R_1\mathbf{c} \cap \mathbf{c}R_1\mathbf{b}$) ;

c) S = Q $\cup$ P

d) **a** R **b** significa que não é verdade, quer **a** R **b**, quer **a** R **b**, quer **b** R **a**.

Este sistema apresenta potencialidades interessantes, especialmente por se poder demonstrar que existe sempre, para dado conjunto finito de alternativas, $\Omega_{A'}$ uma função Pseudo-Critério, g(a) sendo a o elemento genérico de $\Omega_{A'}$ e tal que (VINCKE,1980) :

$\mathbf{a}I\mathbf{b} \leftrightarrow -q \leq g(\mathbf{a}) \leq q$

$\mathbf{a}Q\mathbf{b} \leftrightarrow q < g(\mathbf{a}) - g(\mathbf{b}) \leq p(g(\mathbf{b}))$

$\mathbf{a}P\mathbf{b} \leftrightarrow p(g(\mathbf{b})) \angle g(\mathbf{a}) - g(\mathbf{b})$

em que q (não negativo) é o limiar da indiferença e p(g(.)) é uma função real definida sobre $\Omega_{A'}$ satisfazendo:

$p(g(.)) \geq q$

$$\frac{p(g(\mathbf{a})) - p(g(\mathbf{b}))}{g(\mathbf{a}) - g(\mathbf{b})} \geq -1$$

Esta função é uma generalização da noção de função de valor já apresentada sendo, porém, o significado da diferença | g($\underline{a}$) - g($\underline{b}$)| dado em função dos escalões q e p, ao contrário do que acontece com a função valor ou utilidade. Estes escalões podem ser considerados como resultantes de limiares de sensibilidade do decisor, abandonando-se, pois, a hipótese da sensibilidade infinita.

Infelizmente, as condições de cadeia apresentadas são dificilmente justificáveis e alguns dos resultados que permitem não serão fácilmente aceites pela generalidade dos decisores tais como ($\underline{\mathbf{a}}$ I **c** I $\underline{\mathbf{b}}$) $\cap$ ($\underline{\mathbf{a}}$ P **b**) mas, em contrapartida, excluem outros possivelmente compativeis coom a lógica de muitos decisores:

(**a** P **b** P **c**) $\cap$ (**a** Q **b** Q **c**)

(**a** P **b** Q **c** Q **d**) $\cap$ (**a** I **d**)

Em conclusão, julgou-se importante construir um outro SRP também incluindo as relações (P^- Q^-, I, Q, P) mas mais flexivel do que a Pseudo - Ordem por possuir condições de cadeia mais simples e mais gerais. Com este fim, generalizou-se a noção de transitividade, introduzindo-se o conceito de Transitividade generalizada (TAVARES, 1987) que consiste em poder exprimir todas as condições de cadeia por cadeias com um número mínimo de comparações, ou seja, **a** R_1 **b**, **b**R_2**c**. como é evidente, a Quase - Ordem não possui esta propriedade.

O sistema que se propõe (**Hiper - Ordem**) possui esta propriedade e as suas condições de cadeia resultam dum confronto de condições e principios de racionalidade considerados "primitivos". As condições lógicas são as seguintes :

1 - Comutatividade

Se $R_1.R_2 = R_3 \varepsilon \Omega$ (R_1, R_2) (representando-se por (R_1, R_2) o sub-conjunto de P^- Q^-, I, Q, P ao qual R_3 deve pertencer), e se R_2 $R_1 = R_3 \varepsilon \Omega'$ (R_2, R_1) então deverá ter-se $\Omega = \Omega'$

2 - Inversão

Se $R_1.R_2 = R_3 \varepsilon \Omega$ (R_1, R_2) ter-se-à $R_1 = R_2 = R_4 = \varepsilon \Omega$ (R_1, R_2) em que Ω é o conjunto das relações inversas contidas em Ω.

3 - Coerência

Deve-se garantir a existência de $R_3 \varepsilon \Omega$ (R_1, R_2) para a qual $R_1 \varepsilon \Omega$ (R_3 , R_2) e de $R_3 \varepsilon \Omega$ (R_1 , R_2) para a qual $R_2 \varepsilon \Omega$ (R_1,R_3).

Os princípios estabelecidos para obter as condições de cadeia são as seguintes :

1 - Princípio do Reforço

Se R_1 e R_2 representarem preferências do mesmo sentido, $R_3 = R_1.R_2$ também o deverã ter com intensicade não inferior à da mais intensa do par (R_1 , R_2) :

P.P →P
P.Q →P
Q.Q →Q:P

2 - Princípio da Indiferença Duvidosa

Se uma das relções (R_1, R_2) fôr I (por exemplo, R_1), então $R_3 = R_1.R_2$ poderá ser R_2 ou uma das relações que lhe fôr adjacente no conjunto ordenado P^-, Q^-, I, Q, P :

P.I →Q: P
Q.I →P;Q:I
I.I →Q^-; I; Q

3 .Principio da Oposição

Se R_1 e R_2 tiverem sentidos opostos e igual intensidade, R_3 poderá ser R_1, R_2 ou umarelação compreendida entre R_1 e R_2 no conjunto P , Q , I, Q,P:
P:P →P^-; Q^-; I; Q: P
Q.Q →Q^-: I; Q

4 - Princípio da Oposição Atenuada

Se R_1 e R_2 forem preferenciais de sentido oposto e intensidade diferente, $R_3 = R_1.R_2$ estará compreendida entre R_1 e R_2 no conjunto Ω ou será a mais forte do par (R_1 , R_2) :

P:Q^- → I,Q, P.

Em consequência destes principios, obtêm-se as condições de cadeia seguintes :

1)aPbPc→aPc
2)aPbQc(ou aQbPc)→aPc
3)aPbI c(ou aIbPc)→aQc; aPc
4)aPbQ$^-$ c(ou aQ$^-$bPc)→aIc; aQc; aPc
5)aPbP$^-$c(ou aP$^-$bPc)→aP$^-$c; aQ$^-$c; aIc; aQc; aPc
6)aQbQc→aPc; aQc
7)aQbIc (ou aIbQc)→aIc; aQc; aPc
8)aQbQ$^-$c(ou aQ$^-$bQc)→aIc; aQ$^-$c; aPc
9)aQbP$^-$c(ou aP$^-$bQc)→aP$^-$c; aQc; aIc
10)aIbIc→aQ$^-$c; aIc; aQc
11)aIbQ$^-$c(ou aQ$^-$bIc)→aP$^-$c; aQ$^-$c; aIc
12)aIbP$^-$c(ou aP$^-$bIc)→aPc; aQ$^-$c
13)aQ$^-$bQ$^-$c→aP$^-$c; aQ$^-$c
14)aQ$^-$bP$^-$c(ou aP$^-$bQ$^-$c)→aP$^-$c
15)aP$^-$bP$^-$c→aP$^-$c

É agora necessário verificar se as condições lógicas são satisfeitas por estas condições de cadeia. Esta comparação é imediata para 1 e 2 podendo verificar-se que também a condição de coerência é sempre satisfeita através do Quadro 4.

Este sistema apresenta potencialidades valiosas, designadamente as seguintes:

a) utilizando alguns teoremas da Teoria dos Grafos (ROY, 1970) pode demonstrar-se a possibilidade de representar numéricamente qualquer comparação, utilizando agora uma

QUADRO 4

VERIFICAÇÃO DE COERÊNCIA

Caso	R_1	R_2	$R_3 = (R_1, R_2)$ segundo as condições de cadeia	$\Omega(R)$ com $R = R_3 . R_2^-$	$\Omega(R')$ com $R' = R_1^- . R_3$	Verificação $R_1 \in \Omega(R)$	Verificação $R_2 \in \Omega(R')$
1	P	P	P	P^-, Q^-, I, Q, P	P^-, Q^-, I, Q, P	Sim	Sim
2	P	Q	P	I, Q, P	P^-, Q^-, I, Q, P	Sim	Sim
3	P	I	Q ou P	I, Q, P, ou Q, P	P^-, Q^-, I ou P^-, Q^-, I, Q, P	Sim	Sim
4	P	Q^-	I ou Q ou P	I, Q, P ou Q, P ou P	Q^-, P^- ou $P^-, Q^-, I,$ ou P^-, Q^-, I, Q, P	Sim	Sim
5	P	P^-	P^- ou Q^- ou I ou Q ou P	P^-, Q^-, I, Q, P ou I, Q, P, ou Q, P ou P ou P	P^- ou P^- ou Q^-, P^- ou P^-, Q^-, ou P^-, Q^-, I, Q, P	Sim	Sim
6	Q	Q	Q ou P	Q^-, I, Q ou I, Q, P	Q^-, I, Q ou I, Q, P	Sim	Sim
7	Q	I	I ou Q ou P	Q^-, I, Q ou I, Q, P ou Q, P	P^-, Q^-, I ou Q^-, I, Q ou I, Q, P	Sim	Sim
8	Q	Q^-	Q^- ou I ou Q	Q^-, I, Q ou I, Q, P ou Q, P	P^-, Q^- ou P^-, Q^-, I ou Q^-, I, Q	Sim	Sim
10	I	I	Q^- ou I ou Q	P^-, Q^-, I ou Q^-, I, Q ou I, Q, P	P^-, Q^-, I ou Q^-, I, Q ou I, Q, P	Sim	Sim

nova função, dita <u>função de comparação</u> f(a,b), associada a cada par de alternativas, Esta função é também interpretável em função de limiares de indiferença ou preferência (q ou p) as quais agora podem ter de variar de par para par de alternativas. Na verdade, esta função é uma generalização da função Pseudo - Critério, distinguindo-se desta pela sua definição sobre $(\Omega_{A'} \times \Omega_{A'})$ em lugar de o ser sobre $\Omega_{A'}$ o que é claramente mais coerente com a orientação adoptada de basear a analise de $\Omega_{A'}$ nas comparações binárias dos seus elementos.

b)a variabilidade de (q,p) permite introduzir heterogeneidades no grau de sensibilidade do decisor passando agora a ser possivel ter (b_0Qb_1; b_1Qb_2 ,....; $b_{n-1}Qb_n$)$\cap$($b_0Ic \cap Ib_n$) tal como se representa na Fig. 5. Esta situação pode ser exemplificada por casos que generalizam o paradoxo de Luce (ver LUCE, 1956 e o paradoxo de TAVARES, 1987) e que assumiam a forma de incoerências no quadro dos SRP conhecidos, ficando agora resolvidos.

c) as potencialidades práticas são grandes, especialmente para os problemas de ordenação e selecção de alternativas já que, recorrendo à Teoria dos Grafos, podem construir--se <u>funções de potencial</u> que apoiam o decisor com tais objectivos.

A concretização computacional da Hiper - Ordem começa por procurar concluir sobre as comparações relativamente às quais o decisor não se pronunciou, tirando-se partido das comparações conhecidas e das condições de cadeia.

Seguidamente, admitem-se níveis constantes para (q,p) no $\Omega_{A'}$ em análise de detectar eventuais heterogeneidades de sensibilidade do decisor o que não é de menor interesse prático. Posteriormente exploram-se as ordenações e selecções possiveis de estabelecer numa base uni- e multi-critério desenvolvendo-se um processo interactivo com o decisor

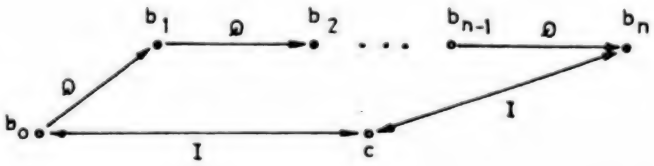


FIGURA 5 - Exemplo de comparações que exigem q variável.

Das aplicações feitas no domínio da selecção de propostas em concursos Públicos de Empreendimentos de Engenharia, recolhe-se um exemplo do grafo de comparações obtido e que se inclui na Fig.6.

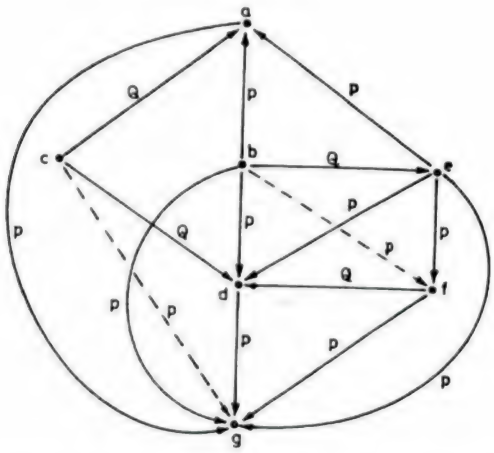


FIGURA 6 - Exemplo do grafo de comparações

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentaram-se neste artigo linhas de desenvolvimento teórico e metodológico que têm contribuido para a racionalização dos problemas de decisão. Estas contribuições são uma ajuda valiosa para muitos dos problemas complexos vividos pela Engenharia moderna o que não significa que a sua aceitação não conheça resistência e desconfianças. Resistências suscitadas pela inovação que lhes é inerente, desconfianças resultantes de se penetrar no cerne dos processos de escolha sempre resguardados e protegidos ciosamente por cada decisor. E, todavia, para além dos diversos aspectos técnicos já referidos, julga-se que os métodos e modelos apresentados já vêm desempenhando papeis progressivamente importantes, em especial no que concerne às funções seguintes :

a) Função semântica explicitando a escassez ou o excesso, o rigor ou a imprecisão das representações (modelos) do real estudado;

b) Função sintáctica, estabelecendo sistemas e quadros lógicos para o tratamento dos problemas representados;

c) Função integradora de contribuições especializadas disciplinares distintas tendo em vista a resolução dos problemas em estudo;

d) Função axiológica, revelando os sistemas de valores ou critérios de escolha formulados;

e) Função interpelativa. contribuindo, através de modos interactivos, para a clarificação dos espaços menos racionalizados do próprio decisor;

f) Função inventiva, alargando os espaços das alternativas possiveis através das decomposições e reconstruções morfológicas mais adequadas;

g) Função harmonizadora, garantindo a estabilidade de principios e de abordagens nas diversas componentes do processo de decisão ou detectando incoêrencias e desvios aos quadros racionais escolhidos;

h) Função ética, explicitando a tensão própria da relação entre acção empreendida e decisão escolhida confirmando-se o significado de racionalização desenvolvida ou, pelo contrário, revelando-se a subversão parcial ou completa do sistema de valores ou critério formulados, .

Espera-se assim, através deste artigo, haver contribuido para o esclarecimento dum domínio de desenvolvimento cientifico que, segundo tudo indica, influenciará, cada vez mais, a forma de pensar e realizar a moderna Engenharia.

BIBLIOGRAFIA

Arrow, Kenneth, J., 1951, "Social Choice and Individual Values", Wiley.

Bana e Costa, C., 1988, " A methodology for sensitivity analysis in three criteria problems : A case study in municipal management", European Journal of Operational Research (EJOR), 33, 159-173.

Bentham, Jeremy, 1979, " An introduction to the Principles of Morals and Legislation ", Payne.

Bertalanffy, L.Von, 1969, " General Systems Theory : Essays on its foundation and development ", Brazeller.

Edgeworth, F.Y., 1881, " Mathematical Physics", Kegan Paul.

Edwards, W., 1954, " The theory of decisions making", Psycol Bull, 51, n.4, 380-417.

Fishburn, Peter C., 1977, " Multiattribute utilities in Expected Utility Theory ", in Bell, Keeney, Raiffa (ed.), 1977, " conflicting Objectives in Decisions", Wiley.

Fishburn, Peter C., 1984, " Multiattribute nonlinear utility theory", Management Science, 30, 1301-1310.

Graaff, Van de, 1939, " Welfare propositions and interpersonal comparisons of utilily", Econ. J., 49, 549-552.

Hicks, Jonh e R. G. Allen, " A reconsideration of the theory of value", Economica, 14, 52-76 e 196-219.

Kaufmann, Arnold, 1968, " The Science of Decision-Making", World University Library.

Lange, O., 1933. The determinateness of the utility function", Rev. Econ. Stud., 218 - 225.

Luce, R.D. 1956, "Semi-orders and a theory of utility discrimination", Econometrica, 24, 178-191.

Misham, E.J., 1981, " Economic Eficiency and Social Welfare", Allen & Unwin.

Raiffa, Howard, 1970, " Decision Analysis - introductory lectures on choices under uncertainty ", Addison-Wesley.

Raiffa, Howard, 1985, " The Art and Science of Negotiation", harvard Uinversity Press.

Roy, B., 1970, " Algébre Moderne et Théorie des Graphes Orientées vers les Sciences Economiques et Socials", Tome II (Applications et Probléms Specifiques), Fascicule 3 (Problémes d'Ordonnancement et Enssembles de Ptentiels sur um Graph), Dunod.

Roy, B., 1973, " How outranling relation hels multiple criteria decision making ", in J.L. Cochrane and M. Zeleny (eds), 1973, Multiple Criteria Decision Making|, 179-201, University of South-Carolina Press.

Roy, B., 1985, " Méthodologie Multicritére d'Aide à la Décision Economica.

LAMSADE, Cahier n. 27 du LAMSADE, Université de Paris- Duphine.

OS CRISTAIS LÍQUIDOS. SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A.C. RIBEIRO *Δ, J.L.FIGUEIRINHAS*Δ, M.H.GODINHO*#

* - Centro de Física da Matéria Condensadas (INIC) Av. Prof. Gama Pinto 2, 1699 Lisboa Codex Portugal

Δ - Departamento de Física (IST-UTL) Av. Rovisco Pais - Lisboa

- Secção de Ciência dos Materiais(FCT-UNL) Monte da Caparica

Resumo

Neste trabalho são descritas algumas das fases líquido cristalinas conhecidas e são apresentados os métodos usualmente utilizados para a identificação e caracterização das mesmas. Igualmente se apresentam algumas das aplicações, com interesse tecnológico, dos cristais líquidos.

1. INTRODUÇÃO

Algumas substâncias ao passarem do estado sólido ao estado líquido apresentam uma ou várias fases intermédias (designadas mesofases) com propriedades mecânicas idênticas às dos líquidos mas com propriedades ópticas anisótropas próprias dos cristais. Assim, as fases líquidas intermédias destas substâncias quando observadas num microscópio entre polarizadores cruzados, revelam magníficas texturas características da anisotropia do meio, extinguindo-se a imagem se a substância transitar para a fase líquida isótropa. Às substâncias que exibem estas fases intermédias foi dado o nome de cristais líquidos.

A obtenção de mesofases pode conseguir-se por variação da temperatura (mesomorfismo termotrópico), ou por influência de um solvente (mesomorfismo liotrópico).

O primeiro liotrópico conhecido foi obsevado casualmente pelo biólogo Virchow |1| em 1854 quando estudava a estrutura de soluções de mielina em água usando um microscópio. O primeiro termotrópico foi descoberto em 1888 pelo botânico Reinitzer |2| que ao sintetizar o benzoato de colesterilo verificou que esta substância apresentava "dois pontos de fusão" com características distintas; a 145,5°C a substância fundia e apresentava um aspecto turvo mas a 178,5°C tornava-se transparente. Entre aquelas temperaturas o benzoato de colesterilo exibia uma fase colestérica liquída cristalina tornando-se liquído isótropo a partir de 178,5°C.

Após estas descobertas históricas muito se avançou no domínio da síntese química e conhecimento das propriedades físicas de novos destes materiais. Nos nossos dias são conhecidas múltiplas fases líquidas cristalinas, com características estruturais distintas, algumas das quais com aplicações imediatas na indústria electrónica, na biologia na medicina e noutros campos.

2.CRISTAIS LIQUIDOS LIOTRÓPICOS

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos a partir de determinadas substâncias misturando-as com um solvente em determinadas condições de concentração pressão e temperatura. Os liotrópicos mais correntes são soluções de moléculas anfifílicas em água. Os compostos anfifílicos têm uma cabeça polar

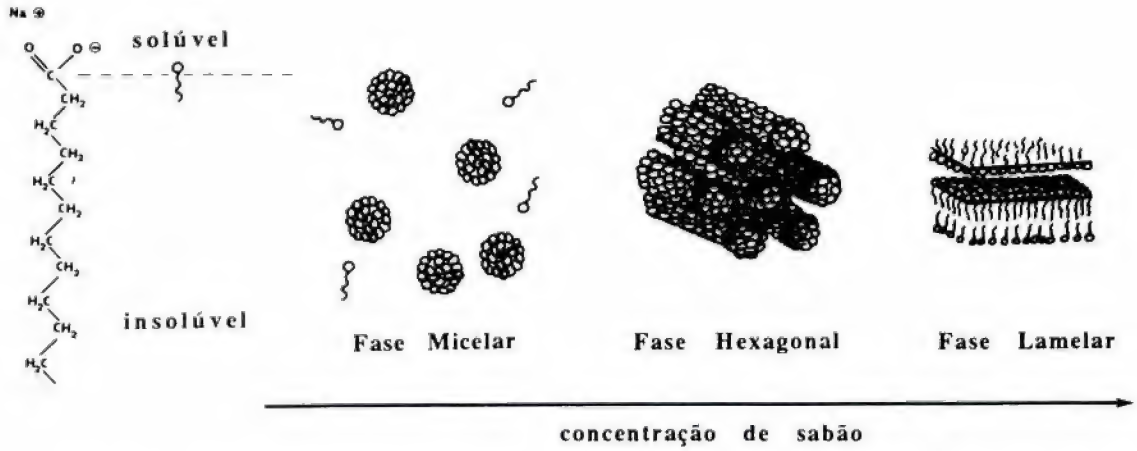


FIGURA 1 - Algumas das estruturas liotrópicas que se obtêm quando se mistura um sabão em água.|3|.

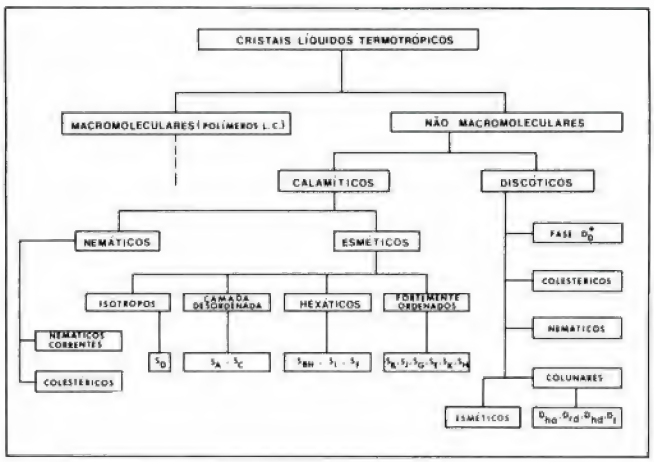
geralmente solúvel em água e uma cauda orgânica insolúvel.

Para uma dada temperatura e pressão as moléculas destas substâncias exibem diferentes estados de agregação consoante a concentração do solvente. Claro está que as variações de pressão e temperatura podem igualmente provocar mudanças do estado de agregação. A maior parte dos sabões e detergentes dão origem a estruturas liotrópicas quando misturados com água. Na figura 1 pode ver-se um exemplo de algumas estruturas que é possível obter quando se dissolve um sabão em água|3|.

Refira-se que o conhecimento da física dos cristais líquidos liotrópicos tem grande importância em biologia. Como exemplo citamos o caso das membranas celulares que são estruturas formadas essencialmente por lípidos, proteínas e água e são sistemas liotrópicos.

3. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Vamos referirmo-nos sobretudo às estruturas e aos estudos de caracterização de mesofases não macromoleculares termotrópicas, sendo de notar que os materiais que as exibem são obtidos por síntese em química orgânica. Tendo em conta a forma das moléculas que os constituem os cristais líquidos termotrópicos podem ser subdivididos em calamíticos e discóticos (ver quadro I). Os calamíticos são constituídos por moléculas alongadas possuindo uma parte central relativamente rígida chamada corpo e cadeias alifáticas flexíveis nas extremidades (exemplo na fig.2). Nos discóticos as moléculas têm a forma de discos tendo igualmente um corpo central ao qual estão ligadas várias cadeias alifáticas que têm tendência a dispor-se no plano do corpo (exemplo na fig.3).



Quadro 1 - Classificação dos cristais líquidos termotrópicos

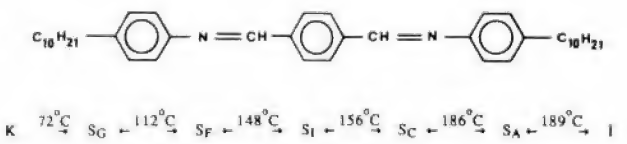


FIGURA 2 - Molécula calamítica do cristal líquido TB10A e esquema de transições de fase |5|.

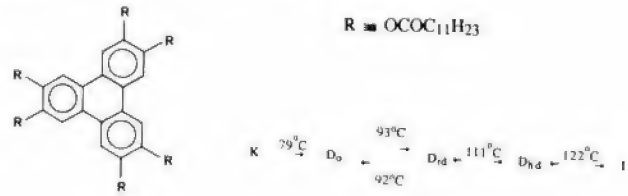


FIGURA 3 - Molécula discótica de um hexa-n-alkanoato de trifenileno e esquema de transições de fase |6|.

Os cristais líquidos calamíticos podem apresentar diferentes tipos de polimorfismos exibindo nomeadamente fases nemáticas, esméticas e colestéricas.

Nas fases nemáticas as moléculas têm em média tendência para (em domínios macroscópios) se

alinharem segundo uma direcção $\vec{n}$, designada por director |7|, encontrando-se os centros de gravidade das mesmas distribuídos de forma aleatória (fig.4). Esta orientação das moléculas estende-se a longa distância podendo obter-se "monocristais" nemáticos usando agentes externos como campos eléctricos ou campos magnéticos. Os nemáticos são usualmente meios uniaxiais* positivos sendo as fases deste tipo pouco viscosas (viscosidades típicas da ordem de 0.1P). Numa escala decrescente de temperaturas a fase nemática ocorre habitualmente imediatamente a seguir à fase isótropa, embora existam excepções devido ao fenómeno da reentrancia descoberto em 1975 |8|.

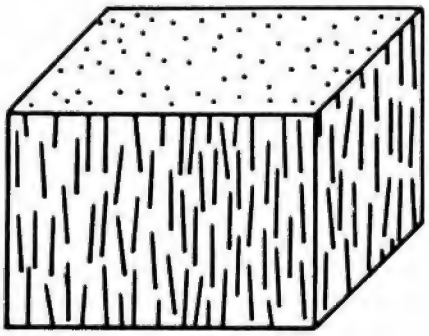


FIGURA 4 -Representação esquemática da fase nemática dos calamíticos.

As fases colestéricas são fases nemáticas torcidas em que no seu estado normal as moléculas dispõem-se segundo configurações helicoidais (fig.5). Estas fases podem obter-se com moléculas quirais ou ainda por dissolução de moléculas quirais em nemáticos. O passo da hélice colestérica é uma função de pressão, da temperatura e também de campos exteriores nomeadamente campos eléctricos e magnéticos |7,9|. São como os nemáticos pouco

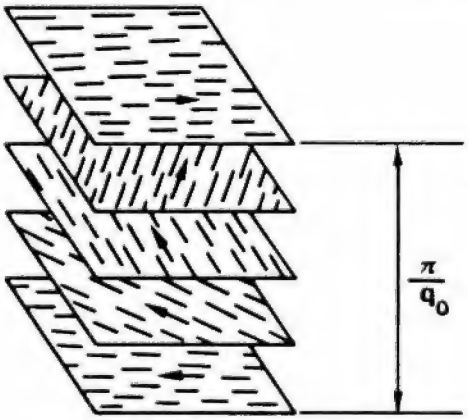


FIGURA 5 - Representação esquemática da fases colestérica dos calamíticos

viscosos mas são uniaxiais negativos, coincidindo o eixo óptico com o eixo da hélice. Estas fases são ópticamente activas exibindo poderes rotatórios milhares de vezes superiores aos da sacarose |10|.

As fases esméticas são muito mais viscosas do que as fases nemáticas e têm como características fundamental comum o facto de as moléculas se disporem em camadas. Consoante o modo de orientação e disposição das moléculas dentro das camadas, a correlação entre as posições das moléculas dentro das camadas e de camada para camada e ainda a ordem orientacional de ligação |11| entre as moléculas, assim se podem considerar diferentes tipos de fases esméticas. Tanto quanto é do conhecimento dos autores existem doze tipos principais de fases esméticas distintas (ver quadro I). Como exemplos iremos descrever as fases esmética A e esmética B podendo a descrição detalhada dos diferentes tipos de fases esméticas ser encontrada na referência |12|.

Os esméticos A (S_A) assemelham-se a nemáticos em camadas. Assim as moléculas dispõem-se em média perpendicularmente às camadas sendo aleatória a distribuição dos centros de gravidade das mesmas dentro das camadas (fig.6). A ordem de posição e a ordem orientacional de ligação são a curta distância não havendo correlação entre camadas.

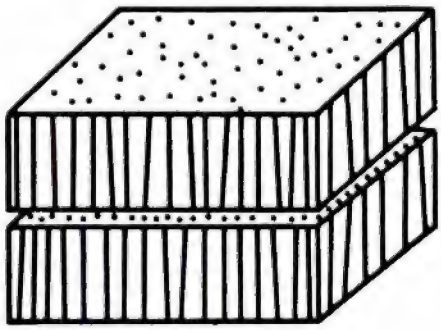


FIGURA 6 - Representação esquemática de fase S_A.

A fase esmética B (S_B) é uma fase quase cristalina. As moléculas dispõem-se perpendicularmente às camadas em redes hexagonais centradas (fig.7). A ordem posicional e a ordem orientacional de ligação

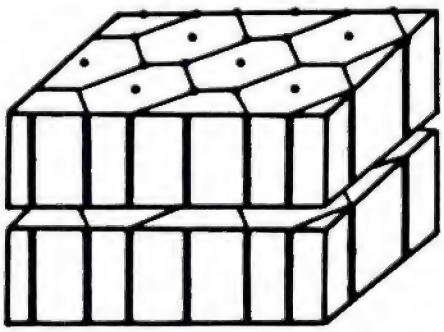


FIGURA 7 - Representação esquemática de fase S_B.

---

* Recentemente foram sintetizados nemáticos biaxiais

estendem-se a longa distância existindo de um modo geral uma forte correlação entre camadas.

A terminar esta descrição sobre os cristais líquidos calamíticos deve referir-se que num mesmo material podem observar-se diferentes mesofases líquidas cristalinas (ver o esquema de transições de fase representado na figura 2).

Os cristais líquidos de moléculas discóticas são de descoberta recente tendo o primeiro destes materiais sido sintetizado em 1977 pelo grupo de Chandrasekhar |13|. Nos nossos dias já são conhecidas oito fases distintas deste tipo de materiais (ver quadro I). Citaremos como exemplo as fases do tipo D_h e também os nemáticos.

i) Nas fases D_h as moléculas dispõem-se em colunas na perpendicualr aos eixos das mesmas e estas formam uma rede hexagonal centrada. Existem dois tipos destas fases : a fase D_{ho}|14| em que a distância entre moléculas de uma mesma coluna é constante e igual para todas as colunas e a fase D_{hd}|6| em que não existe ordem ao longo do eixo das colunas. Na figura 8 está representado como exemplo o esquema estrutural da fase D_{ho}.

ii) Na fase nemática discótica N_D|15| os planos das moléculas têm tendência para se colocarem paralelos uns aos outros distribuindo-se os centros de gravidade das moléculas de forma aleatória(fig.9).

Tal como os calamíticos, num mesmo composto de moléculas discóticas podem detectar-se diferentes mesofases, como se evidencia no exemplo de esquema de transições de fase representado da figura 3.

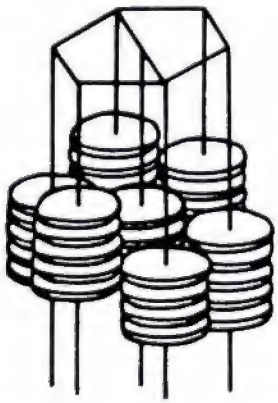


FIGURA 8 - Representação esquemática da fase D_{ho}.

A terminar este parágrafo convém referir que na maior parte das fases líquidas cristalinas as moléculas rodam, difundem, oscilam podendo estes movimentos ser mais ou menos livres tudo dependendo da natureza da fase. Hoje em dia existem técnicas experimentais poderosas como a Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.), e a difracção de neutrões que nos permitem conhecer os tipos de movimentos e a escala de tempos em que ocorrem para os diferentes tipos de fases|12|.

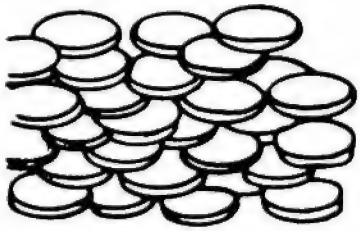


FIGURA 9 - Representação esquemática da fase N_D

4. ALGUNS MÉTODOS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS FASES LÍQUIDAS CRISTALINAS : MICROCOSPIA POLARIZANTE, MISCIBILIDADE, CALORIMETRIA DIFERENCIAL E DIFRACÇÃO DOS RAIOS X.

Uma das técnicas mais utilizadas, desde o início do século, para a caracterização dos cristais líquidos é a da observação de texturas usando um microscópio polarizante. Neste campo é de referir um trabalho notável de Friedel |16| publicado em 1922 em que são estudadas exaustivamente as texturas dos cristais líquidos e proposta com base nessa observação uma classificação destes materiais. É no entanto necessário realçar que a texturas diferentes podem ou não corresponder estruturas diferentes (fases diferentes) pelo que em caso de dúvida torna-se necessário recorrer a outros métodos nomeadamente à difracção dos raios X. Contudo a análise em microscopia polarizante é extremamente importante, sendo o microscópio, acoplado a uma platina de aquecimento, um dos instrumentos fundamentais dos químicos de síntese orgânica destes materiais. Citaremos a seguir algumas das texturas mais comummente encontradas em algumas fases líquidas cristalinas :

i) Fase nemática dos calamíticos - as texturas mais comuns são a textura mármore e estriada. Na figura 10 está representado um exemplo de uma textura nemática estriada na qual se detecta o aparecimento de caudas negras começando em pontos que correspondem a singularidades de orientação do director na preparação. De cada ponto de singularidade partem duas ou quatro caudas negras sendo de referir que na preparação e na zona das caudas negras as moléculas estão paralelas ou

perpendiculares ao polarizador ou analisador que estão cruzados. Rodando simultaneamente polarizador e analisador as caudas mudam de posição mantendo-se os pontos de singularidade. É também de referir que as variações de cor correspondem a diferentes orientações das moléculas na preparação.

ii) Fases esméticas - dada a diversidade das fases esméticas seria fastidioso enumerar todas as texturas |16,17| observáveis neste tipo de fases pelo que apresentamos na figura 11 como exemplo uma das texturas mais caracteristicas das fases em camadas - a textura em leques com cónicas focais.

iii) Fases de moléculas discóticas - na fase nemática dos discóticos a textura mais comummente observa-

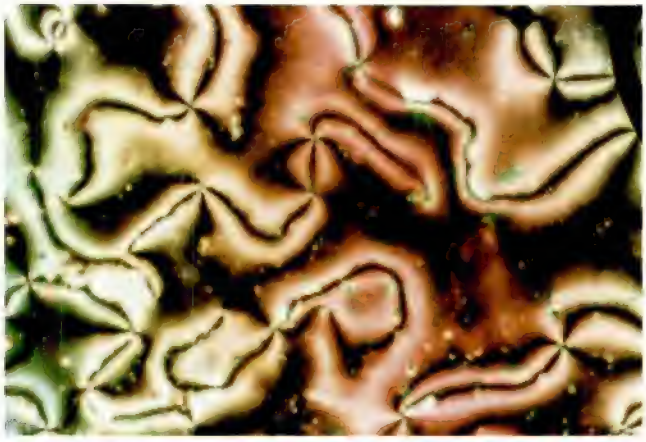


FIGURA 10 - Textura nemática estriada observada ao micróscópio óptico com polarizadores cruzados.

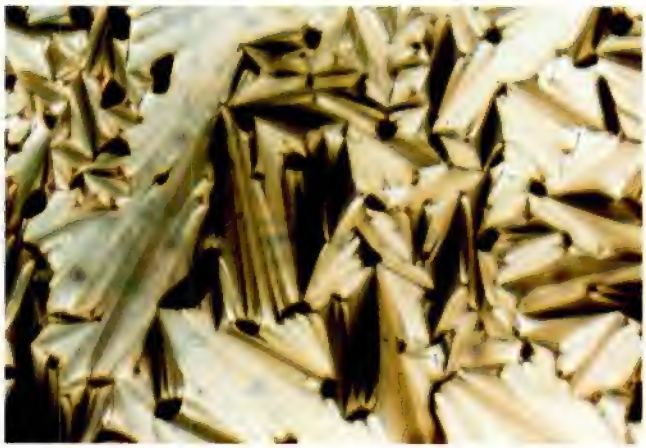


FIGURA 11 - Textura em leques quebrados com cónicas focais observada, entre polarizadores cruzados, na fase S_B de um cristal líquido.

da é a estriada |15| tal como na fase nemática dos calamíticos. Na fase D_{ho} as texturas mais observadas são germes homeotrópicos e mosaicos |14,18|. Na fase D_{hd} são leques quebrados e cónicas focais |13,14|. Na figura 12 está representada, como exemplo, uma textura em mosaicos observada na fase D_{ho} de um cristal líquido.

Outro tipo de estudos usados para caracterizar a estrutura dos cristais líquidos são os estudos de miscibilidade. Estes estudos mostram-se muito interessantes na medida em que conhecendo as diferentes mesofases de um dado cristal líquido poderemos identificar as mesofases de outros. Estes

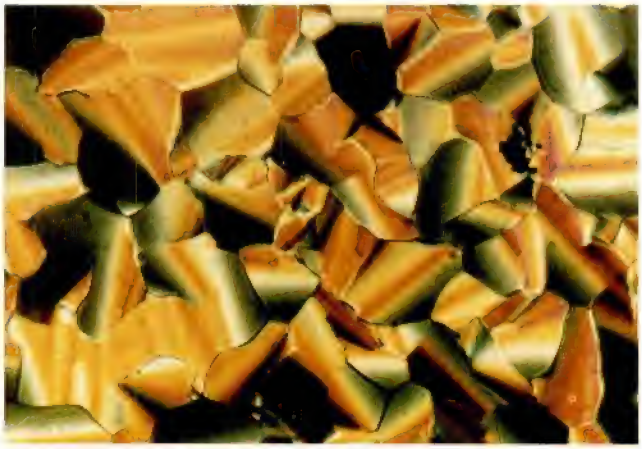


FIGURA 12 Textura em mosaicos observada, com microscópio polarizante na fase D_{ho} de um cristal líquido.

estudos baseiam-se na seguinte regra: para cada temperatura se dois materiais mesomorfos forem miscíveis em todas as proporções, então as mesofases são do mesmo tipo. Contudo a recíproca nem sempre é verdadeira visto que podem existir substâncias com o mesmo tipo de mesofases e estas não serem miscíveis. A análise qualitativa imediata da miscibilidade de dois compostos pode ser feita usando o chamado método de contacto de Kofler |19| que nos permite avaliar o comportamento geral da mistura utilizando apenas uma única preparação a observar ao microscópico. Para isso os dois compostos são postos em contacto sobre a lâmina e fundem-se até ambos atingirem a fase isótropa. Descendo a temperatura pode observar-se a evolução da região de contacto na qual por difusão se forma uma zona que contém todas as concentrações possíveis que vão de uma substância pura à outra também pura. Por variação da temperatura detectam-se as transições que ocorrem na zona de contacto podendo as mesmas ser registadas fotograficamente (exemplo na figura 13). O método de contacto é obviamente limitado uma vez que não se conhece como varia o gradiente de concentrações na preparação.

O estudo e a determinação exacta dos diagramas de fase isobáricos em função de concentração e temperatura reveste-se de grande importância pois as misturas homogéneas dos cristais líquidos não apresentam em geral as mesmas propriedades que nos compostos puros. Aliás estudos deste tipo têm conduzido a algumas importantes descobertas, entre as quais citamos o fenómeno da reentrancia já referido |8| e posteriormente detectado em alguns compostos puros. Para se obterem diagramas de fase

do tipo representado na figura 14 preparam-se diferentes misturas homogéneas com concentrações conhecida se para cada uma delas detectam-se as

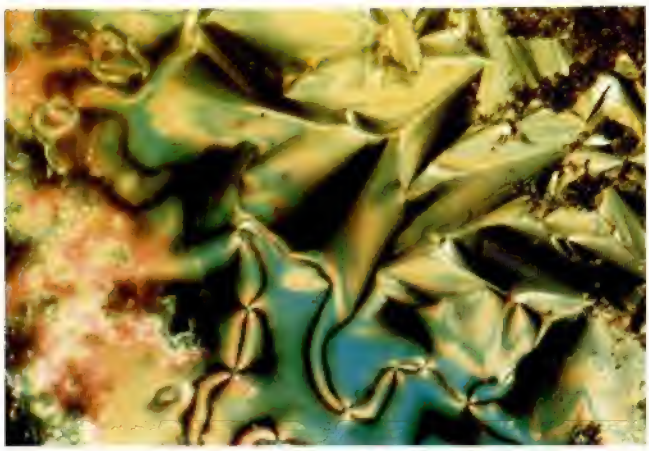


FIGURA 13 - Método de contacto. Exemplo de texturas observáveis na zona de contacto entre dois cristais líquidos distintos (CBOOA/12CN)|20|

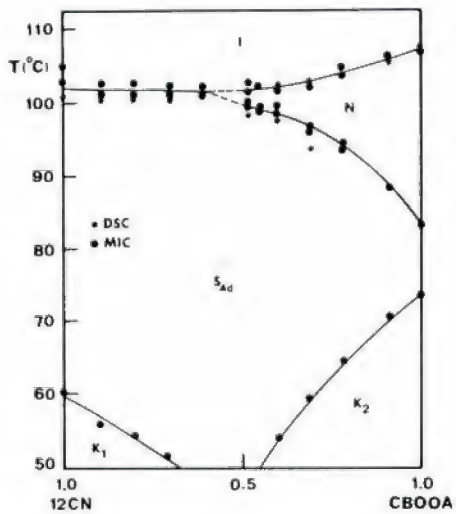


FIGURA 14 - Diagrama de fase associado a misturas em diferentes concentrações dos cristais líquidos a que se refere a figura 13 (CBOOA/12CN) |20|.

temperaturas de transição usando o microscópio polarizante e/ou a análise calorimétrica diferencial (DSC). A análise calorimétrica diferencial é um dos métodos mais precisos utilizados para detectar transições de fase tanto em compostos puros como em misturas. Com esta técnica é, em geral, possível determinar as temperaturas de transição e para as transições de fase de 1ª ordem as entalpias de transição (fig.15).

A técnica experimental por excelência usada para determinar a estrura das fases líquidas cristalinas é contudo a difracção dos raios X (exemplo na figura 16). Esta técnica conjugada com as já descritas

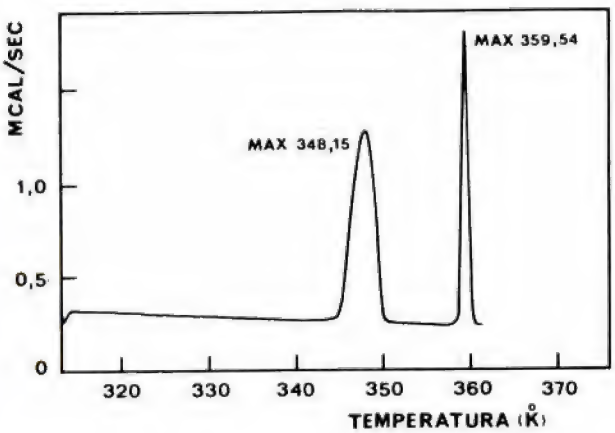


FIGURA 15 - Perfil obtido por análise calorimétrica diferencial(DSC) obtido em temperatura crescente. Os dois picos detectados correspondem a uma transição cristal esmético B e a outra esmético B isótropo |21|

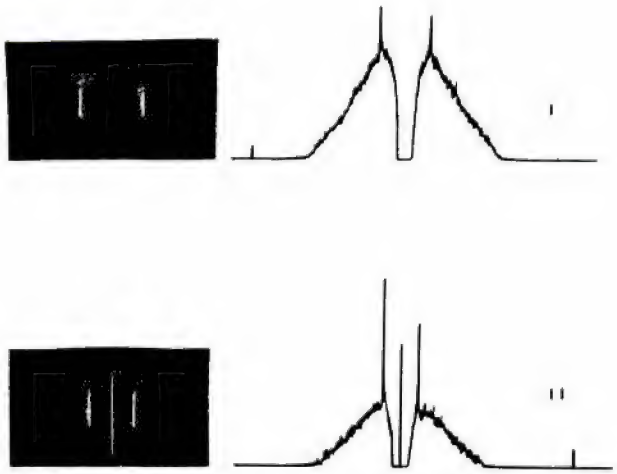


FIGURA 16 - Figuras de difracção de Raios X obtidas na fase cristalina (I) e na fase esmética A (II) de um cristal líquido |20| e correspondentes microdensitogramas.

permite na maior parte dos casos definir com clareza o tipo de fases que um dado composto exibe.

5. ALGUMAS APLICAÇÕES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Seria fastidioso apresentar uma lista de todas as aplicações que podem ser dadas aos cristais líquidos. Apresentamos como exemplos três.

5.1- Os colestéricos como detectores térmicos

Como foi referido em 3. os colestéricos têm importantes propriedades ópticas. Em especial é de referir que quando um feixe luminoso em certos

comprimentos de onda, incide sobre um "monocristal" colestérico paralelamente ao eixo da hélice do material o feixe é decomposto de um modo geral em duas componemtes com polarização circular (uma esquerda e outra direita) uma das quais é quase totalmente reflectida sendo a outra transmitida tudo dependendo da concordância ou discordância entre o "sentido" da hélice descrita pelo vector luminoso $\vec{E}$ num dado instante t e o "sentido" natural de torção da hélice do colestérico. Para a incidência nas condições definidas verifica-se que a reflexão máxima ocorre para um comprimento de onda $\lambda_m = p.n$ sendo p o passo da hélice e o n o indice de refracção médio de uma camada de colestérico. De um modo geral os colestéricos exibem um aspecto colorido quando iluminados com luz branca sendo a cor observada função dos comprimentos de onda reflectidos (reflexão de Bragg). Como o passo da hélice é uma função da temperatura, variando esta podem obter-se variações de cor correspondente à zona de comprimentos de onda de reflexão máxima.

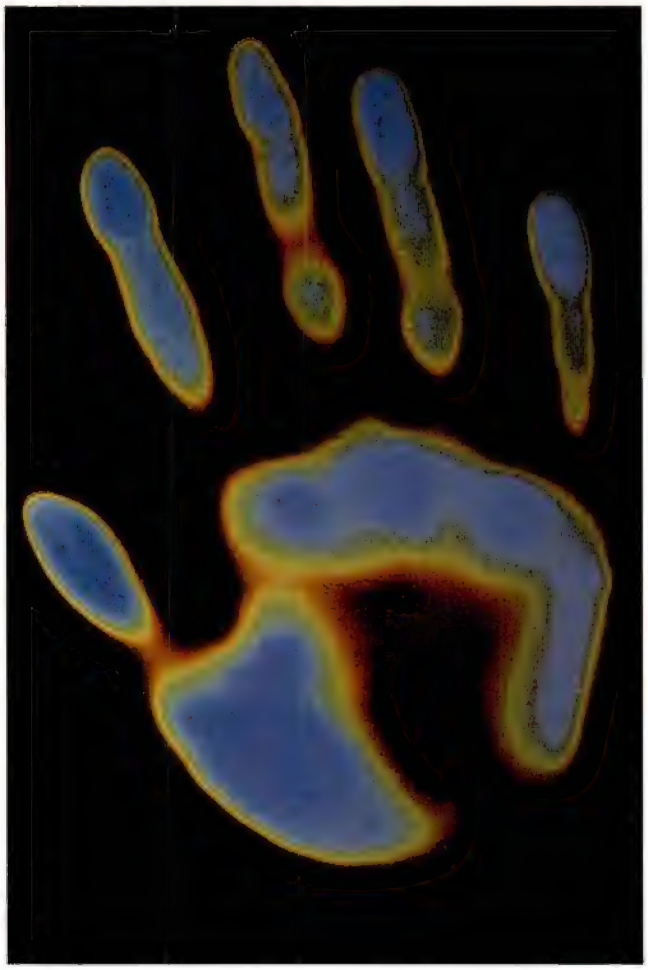


FIGURA 17 - Imagem revelada por um colestérico, colocado entre um plástico negro e outro transparente, após contacto de uma mão|23|.

Hoje em dia conseguem-se obter colestéricos ou misturas de colestéricos |10,22| que exibem mudanças de cor do vermelho ao violeta em domínios desejados de temperatura (grandes ou pequenos intervalos). Esta propriedade é usada, entre outras aplicações, no teste de febre, na detecção do cancro da mama e na detecção de sobreaquecimentos em máquinas. Como exemplo na figura 17 encontra-se representado um depósito de colestérico sobre um fundo negro sendo a imagem obtida após contacto com a mão. As variações de cor correspondem a variações locais de temperatura.

5.2- "Displays" alfanuméricos de cristais líquidos. TV a cores com cristais líquidos.

Existem várias técnicas para construir os displays alfanuméricos a cristal líquido que são usados em relógios, calculadoras, letreiros informativos, painéis de bordo de automóveis etc.

Na técnica TN (nemático torcido) que é uma das mais conhecidas |24| usa-se um cristal líquido nemático que é introduzido numa célula limitada nos topos por dois vidros transparentes cada um deles com um depósito condutor também transparente. A distância entre os vidros situa-se habitualmente entre 10 e 20 micron. As faces das placas de vidro que ficam em contacto com o cristal líquido são previamente preparadas de forma a forçarem que junto às mesmas as moléculas do nemático se orientem paralelamente aos vidros mas com o director rodado de 90^0 quando se passa de uma placa à outra (fig. 18). Deste modo as duas condições fronteiras induzem as moléculas do cristal líquido a disporem-se, no interior da célula, segundo uma configuração helicoidal (fig. 18) semelhante à observável expontâneamente nos colestéricos. A célula é limitada por dois polarizadores cruzados de tal forma que radiação luminosa despolarizada que incide sobre um deles abandona-o com o vector luminoso $\vec{E}$ a vibrar segundo a direcção de alinhamento das moléculas junto da face de vidro mais próximo. Esta direcção de vibração é no entanto rodada, devido a estrutura helicoidal adoptada pelo cristal líquido, de tal forma que a luz emergente encontra o segundo polarizador em condições de transmissão total (fig. 18). No nemático utilizado na figura 18 a anisotropia dieléctrica é positiva ($\Delta \xi > 0$) e deste modo quando se aplica um campo eléctrico entre as placas da célula as moléculas têm tendência a alinhar-se segundo o campo (configuração homeotrópica). Nestas condições luz linearmente polarizada proveniente do 1º polarizador atravessa a célula sem que se verifique rotação da direcção de polarização da mesma provocando assim o segundo

polarizador a extinção (fig. 18). Nestas condições o display apresenta-se escuro.

A descrição apresentada permite com preender o

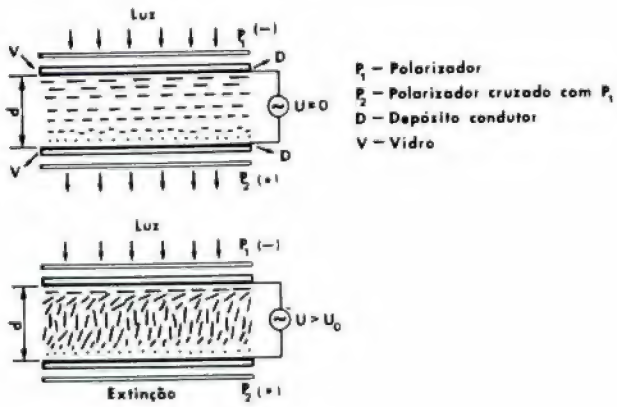


FIGURA 18 - Princípio de funcionamento dos displays de nemático torcido (TN).

princípio físico de funcionamento das células TN embora seja necessário esclarecer que na realidade só uma das placas de vidro tem uma face inteiramente condutora tendo a outra segmentos condutores sobre uma base não condutora. Assim, quando se aplica tensão entre os segmentos e a base condutora são visualizados caracteres escuros sobre um fundo claro sendo o contraste assim obtido notável (ver fig.19). Este principio é usado em letreiros iluminados posteriormente ou não. No caso dos grandes letreiros informativos existe iluminação posterior enquanto que nos displays dos relógios e outros não existe este tipo de iluminação. Nestes na face posterior da célula sob o polarizador inferior existe uma superfície que reflecte a luz ambiente que a atinge podendo assim observar-se os efeitos descritos.

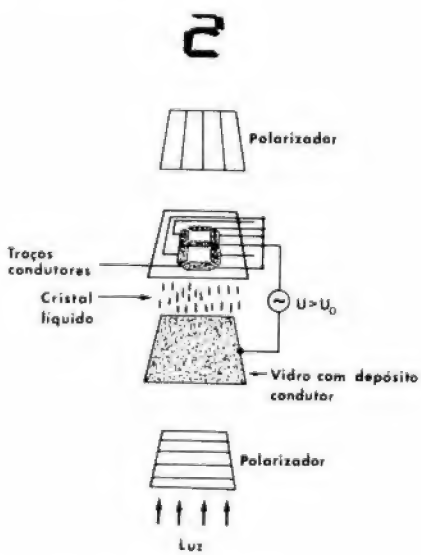


FIGURA 19 - Representação esquemática de uma célula real numérica de nemático torcido (TN).

Nos últimos anos começaram a ser introduzidos no mercado televisores a cores com ecran a cristal líquido de pequena e média dimensão |24|. Têm em relação aos televisores convencionais de raios catódicos a vantagem imediata de ocuparem um muito menor volume pois não é necessária a espessura considerável absolutamente indispensável nos televisores convencionais para aceleração e focalização dos electrões. Um ecran a cores de cristal líquido é dividido em unidades elementares. Um ecran de 20x15cm tem aproximadamente 100.000 destas unidades elementares. Cada unidade elementar é formada por três células de nemático torcido (TN). Uma célula possui um filtro azul, outra um filtro verde e a outra um vermelho. Quando nenhuma voltagem é aplicada cada célula reflecte a cor do filtro que possui; quando é aplicada tensão a célula fica preta. As diferentes cores obtêm-se por diferentes combinações on-off de cada unidade elementar. Na figura 20 está representada, como exemplo, uma imagem obtida num televisor a cores portátil que usa a técnica TN.

Tudo aponta para que nos próximos anos a tecnologia de multiplexagem e comando electrónico se desenvolva de forma a ser possível construir e comercializar ecrans deste tipo de grandes dimensões.

FIGURA 20- Imagem obtida num televisor portátil a cristais líquidos que usa a técnica TN |24 e|.

5.3- Nova Tecnologia de Displays a Cristal Líquido

Uma nova tecnologia de displays que faz uso de cristais líquidos começou recentemente a ser desenvolvida em vários laboratórios nos EUA e Japão |25|. Nos displays fabricados usando esta tecnologia, a modulação da luz é obtida controlando a difusão luminosa causada por bolhas de cristal líquido na fase nemática dispersas num polímero

transparente. O princípio de funcionamento destes displays é baseado na birrefringência da fase nemática e no facto de que o campo do director no interior das bolhas para certos cristais líquidos e certos polímeros apresentar uma estrutura bipolar com dois defeitos pontuais em pontos opostos da bolha.

Um display construído segundo esta tecnologia está exemplificado na figura 21. As placas de vidro contêm o depósito metálico transparente já referido em 5.2 que permite aplicar um campo eléctrico perpendicular às mesmas. Entre as placas encontra-se um polímero transparente com um índice de refracção igual ao índice de refracção ordinário do nemático contido nas bolhas. Na ausência de qualquer campo exterior as estruturas do director no interior das diferentes bolhas estão orientadas ao acaso, sendo a orientação imposta pela morfologia local. Um raio luminoso incidindo normalmente no display encontra no seu percurso variações do índice de refracção ao passar em bolhas que não estejam alinhadas com a normal ao display e é difundido.Para bolhas com um diâmetro da ordem do micron o display é opaco e apresenta uma cor branca. Quando um campo eléctrico suficientemente intenso é introduzido no display, por aplicação de voltagem entre os eléctrodos, as estruturas do director nas diferentes bolhas alinham com o campo eléctrico e os raios luminosos passam pelo display sem encontrarem variações do índice de refracção e não são difundidos. O display torna-se transparente. A aplicação do campo eléctrico muda o display de um estado de difusão para um estado transparencia.

Existem basicamente quatro processos de produzir o polímero transparente com as bolhas de cristal líquido dispersas no seu interior :

a) Encapsular o nemático por acção de um agente químico dentro de pequenas bolas que são depois misturadas com o polímero transparente |26|.

b) Separação de fases entre o cristal líquido e o polímero induzida por polimerização |27|. As resinas epoxidícas podem ser usadas nesta aplicação.O cristal líquido é misturado uniformemente com o componente A da resina e é feita seguidamente a mistura com a componente B obtendo-se inicialmente uma mistura homogénea. À medida que a polimerização vai ocorrendo o cristal líquido torna-se insolúvel e concentra-se em bolhas que surgem dispersas no polímero. O processo de formação das bolhas pode ser regido quer por nucleação e crescimento |28|, quer por decomposição spinoidal |29|. Controlando a temperatura a que se dá a polimerização é possível controlar o diâmetro das bolhas assim como a dispersão neste valor.

c) Separação de fases induzida pela temperatura |27|. Usa-se um polímero termoplástico que se torna solúvel com o cristal líquido a alta temperatura. Quando a temperatura é reduzida o cristal líquido torna-se insóluvel e formam-se bolhas no polímero. Controlando a taxa de arrefecimento é possível

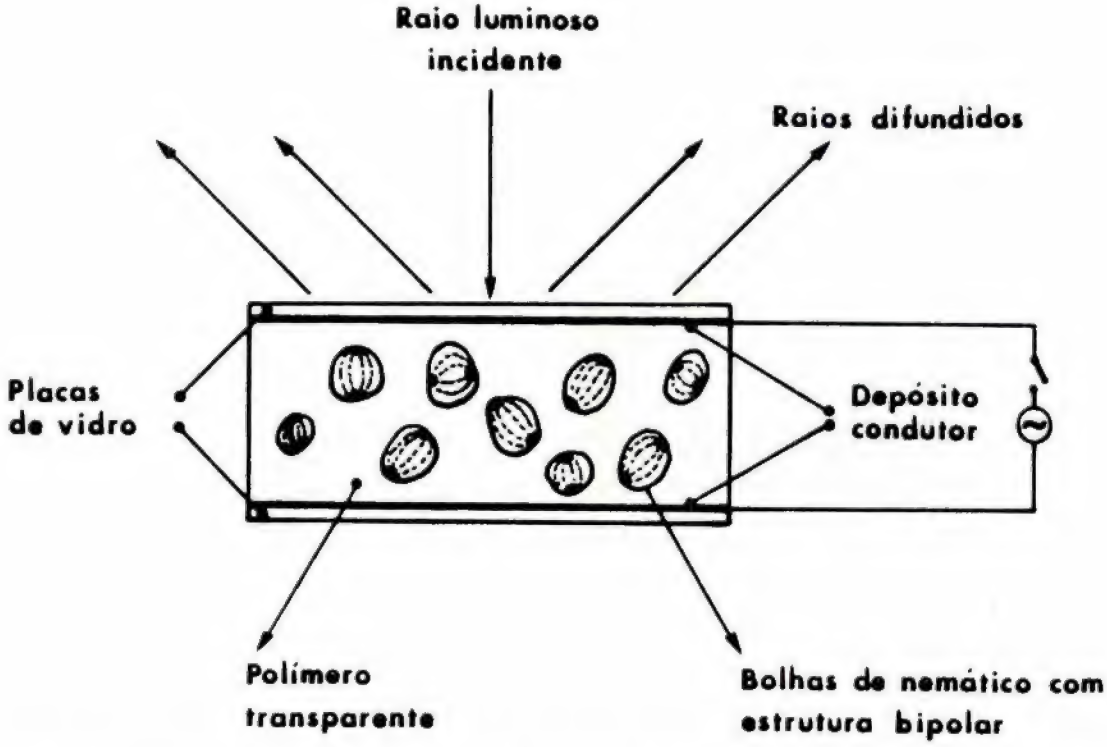


FIGURA 21 - Display de bolhas de cristal líquido dispersas num polímero transparente na situação de difusão (sem campo aplicado).

controlar o diâmetro das bolhas assim como a dispersão neste valor.

d) Separação de fases induzidas por evaporação |27|. Prepara-se uma mistura homogénea de cristal líquido e polímero transparente usando um solvente apropriado. Este solvente é depois evaporado e o cristal líquido torna-se insolúvel concentrando-se em bolhas que aparecem uniformemente dispersas no polímero.

Um ponto de particular interesse no desenvolvimento destes displays são os tempo on e off assim como a voltagem necessária para mudar o estado do display de difusão para transparente. Valores típicos para os tempos on e off são da ordem de alguns milisegundos. O campo eléctrico para actuar o display é presentamente da ordem de 1,5Volt/µm |30|. Estes pontos são presentemente foco de intensa pesquisa. O contraste nestes displays pode ser controlado quer variando a espessura, quer ajustando o índice de refracção do polímero de modo a ser tão próximo quanto possível do índice ordinário do cristal líquido. Na figura 22 podem ver-se dois displays reais e idênticos, colocados lado a lado, fabricados segundo o processo b). O da direita encontra-se no estado de transparência por aplicação de uma tensão de valor eficaz igual a 15V, sendo assim possível visualizar o relógio colocado posteriormento, e o da esquerda no estado de dispersão sem tensão aplicada.

Estes displays apresentam um campo bastante vasto de possíveis aplicações, que não é acessível aos displays de nemático torcido (TN). A técnica de fabrico é bastante simples e presta-se facilmente à produção de displays de grande área. Uma das aplicações é em sinalização de baixo conteúdo informativo : sinais de tráfego, anúncios para estabelecimentos, letreiros informativos, etc.. Estes materiais têm também uma grande potencialidade na construção de edifícios, pois é possível obter vidros que mudam de opacos para transparentes por simples aplicação de uma pequena voltagem. Um outro campo de aplicação com grandes possibilidades é a indústria de automóveis, quer para as janelas, quer para os mostradores.

Em aplicações de alto conteúdo informativo, estes materiais requerem uma matriz activa pois possuem um campo eléctrico crítico mal defenido. Usando uma matriz activa estes displays podem ser usados em sistemas de projecção de imagem e também como écrans planos para televisão.

FIGURA 22 - Displays de bolhas de cristal líquido dispersas num polímero. O display da direita encontra-se no estado de transparência e o da esquerda encontra-se no estado de dispersão.

BIBLIOGRAFIA

1 - R. Virchow-Virchow Arch Pathol. Anat. Physical 6, 562 (1854).

2 - F.Reinitzer - Wiener Monatsh Chem. 9, 421 (1888).

3 - K.Fontel - Mol. Cryst. Liq. Cryst. 63, 83 (1981)

4 - Peter Pershan - Physics Today 35/5, 34(1982)

5 - J.J. Benattar, F.Moussa, M. Lambert- J. Physique lett.42, L-67 (1981).

6 - C. Destrade, M.C.Mondon-Bernard, N.H. Tinh - Mol. Cryst. Liq.Cryst,49, 169 (1979).

7 - S. Chandrasekhar - Liquid Crystals. Cambridge, University Press (1977).

8 - P.E.Cladis - Phys. Rev. Lett.35, 489 (1975).

9 - Hans Kelker, Rolf Hatz - Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chimie (1980).

10 - Peter L. Carrol - Cholesteric Liquid Crystals, Ovun Ltd, London (1973).

11 - B. Halperin, D.Nelson - Phy. R. Lett..41, (2), 121 (1979).

12 - A.C. Ribeiro, Tese Doutoramento, UNL (1985).

13 - S. Chandrasekhar, B.H.Sadashiva, K. Seuresh-Pramaná 9, 471 (1977).

14 - C.Destrade M.C.Mondon, J.Malthete - J. Phys. Colloq C3, 40, 17 (1979).

15 - N.H.Tinh, H.Gasparoux, C.Destrade - Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 68, 101 (1981).

16 - G.Friedel . ann. Physique 18, 273 (1922).

17 - Demus Richter - Textures of Liquid Crystals,, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig (1978).

18 - C.Destrade, N.H.Tinh, I. Malthete, A.M. Levelut - J. Physique 44, 597 (1983).

19 - M.Sackmann, D. Demus - Mol Cryst. Liq. Cryst. 2, 81 (1966).
20 - A.C.Ribeiro, M.H.Godinho, P.J. Sebastião, D.Guillon e M. Vilfan - submetido.
21 - A.C. Ribeiro, J.B.Bonfim, A.F. Martins, D.Guillon, A Skoulios, C. Dimitropoulos, J.V.Klink - a publicar.
22 - J.L. Fergason - Mol Cryst. Liq. Cryst. 1, 293 (1966); Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1,309 (1966); Appl. Optics 7, 1729 (1968).
23 - BDH, Thermochromic Liquid Crystals.
24 - a) A.G.Fisher, IEE conf. Display Devices, N.Y. (Oct.1972);
b)T.P.Brody et al., IEEE trans. ED-20 (1973) ;
c)G. Labrune et al., Rev. Phys. Appliquée 10, 143 (1975);
d) A.F. Martins, CFMC - E-3/79 (1979).
e)Publicação F. Hoffman la Roche - 212 - 92857 (1985).
25 - a)Liquid Crystal Institute, Kent State University, Kent-Ohio, EUA.
b)General Motors Research Center, Detroit-Michigan, EUA.
c)Hughes Aircraft Company, Malibu-Califórnia, EUA.
26 - J.F.Fergason, SID Int. Dig. Tech. Papers 16, 68 (1985).
27 - H. Strathmann em Material Science of Syntetic Membranes. D.R. Leoyd Ed., ACS, Washington DC (1985).
28 - I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Lett.19, 35 (1961).
29 - V.N. Filipovich, em Phase Separation in Glass, O.V. Mazurin, E.A. Porai - Koshits Edts., North Holland, Amesterdan (1984).
30 - J.W. Doane, N.A. Vaz, Vaz, B.G.Wu, S. Zumer, Appl. Phy. Lett.48, (4), 269 (1986).

A SÍNTESE DUM PROCESSO QUÍMICO INDUSTRIAL, UTILIZANDO A TECNOLOGIA DO PONTO DE ESTRANGULAMENTO

CLEMENTE PEDRO NUNES(1) E BODO LINNHOFF (2)

SUMÁRIO

As técnicas de análise e de síntese destinadas ao desenvolvimento e ao projecto dum processo químico industrial evoluiram significativamente nos últimos trinta a quarenta anos. Os processos industriais têm de ser hoje mais sóbrios em termos de capital e, mais flexíveis e eficientes em termos de energia e rendimento.

Os avanços nos conceitos teóricos relativos ao projecto químico resultaram não só numa melhor simulação e modelação como também, numa melhor compreensão de princípios que determinam a Síntese do Processo. Em particular a Tecnologia do Ponto de Estrangulamento (Pinch Technology) conduziu a importantes poupanças (uma "alteração qualitativa") na prática industrial através duma mais correcta integração do processo.

O presente trabalho analisa a evolução dos conceitos de síntese no contexto do Ensino de Engenharia Química até meados dos anos 60, bem como os desenvolvimentos posteriores com particular enfase na síntese do processo e na tecnologia do Ponto de Estrangulamento. É referida a experiência verificada nalgumas importantes Escolas de Engenharia Química e, em particular, a alteração recentemente verificada no Instituto Superior Técnico, em Lisboa.

O ensino dos novos conceitos de síntese é ilustrado com um exemplo simples dum diagrama de fluxos dum processo ao qual vão sendo aplicados de forma concreta esses conceitos culminando com, a tecnologia do Ponto de Estrangulamento; assim sepodem obter diagramas de fluxos alternativos para o mesmo processo que, conduzem a notáveis reduções de consumo de utilidades.

Finalmente o presente artigo aborda a dificuldade densinar "Projecto" (o "Projecto" é criativo e imaginativo e, como tal só parcialmente pode ser ensinado). Sugere-se que o tema do desenvolvimento global do processo oferece uma excelente oportunidade para ensinar Projecto em engenharia química e, até certo ponto, permite às Universidades, formar engenheiros com alguma experiência.

Recebido para publicação em 08.04.88

(1) - Departamento de Engenharia Química Instituto Superior Técnico,Lisboa, Portugal.

(2) - Department of Chemical Engineering University of Manchester . Institute of Science and Technology, Manchester, Englnico.

SUMMARY

Analysis and synthesis techiques for the development and design of the overall chemical process have undergone significant changes in the last thirty to forty years. Processes today have to be leaner in terms of capital, more flexible, and more efficient in terms of energy and yield.

Advances in theory have resulted in better modeling and simulation as well as improved understandig of the principles governingProcess Synthesis. In particular Pinch Technology (Tecnologia do Ponto de Estrangulamento) has resulted in significanth pratical savings (a "Step change") through better process integration.

This paper discusses the evolution of synthesis concepts within Chemical Engineering Teaching to the mid 60's and the developments since with particular emphasis on process synthesis and Pinch technology. It is described the experience of a number of important Chemical Engineering Schools and, specially the change recently registered in Instituto Superior Técnico, Lisbon.

The teaching of the new synthesis concepts is ilustrated through a simple example of a process flow diagram to which it is successively apllied those concepts, up to the Pinch technology which lead to remarquable improvements in the utility consumption.

Finally, the paper discusses the difficulty of teaching " design" (design is creative and imaginative and, as consequence it can only be taught in a limited way).

It is suggested that the subject of overall process development offers a splendid chance to teach Chemical Engineering design and, up to a point, offers a chance to universities to turn out experienced engineers.

1. OS CONCEITOS DE "ANÁLISE" E DE "SINTESE" NO DESENVOLVIMENTO DUM PROCESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA.

O estudo do desenvolvimento dum processo químico industrial requer conhecimentos e tecnologias de síntese e de análise, necessários à elaboração do respectivo projecto.

E o projecto químico é, como referiu Asimov, o principal objectivo e o aspecto mais marcante da actividade do engenheiro químico.

1.1 A "Análise"

A análise é um termo familiar tanto para os estudantes como para os diplomados de engenharia química; geralmente a análise processa-se pela decomposição do sistema nas sua partes (ou equipamentos) componentes, estudando-se em profundidade cada um desses equipamentos em separado.

Desde a 2ª guerra mundial o ensino da engenharia química acentuou claramente a sua componente de análise dedicando particular atenção ao estudo das operações unitárias, fenómenos de transporte, instrumentação e controlo de processos e engenharia das reacções químicas.

1.2 A "Síntese"

Pelo contrário não houve, até muito recentemente, um desenvolvimento paralelo das disciplinas que estudam a síntese do processo, que se pode definir como "a combinação e articulação inteligente dos diversos conceitos e conhecimentos fornecidos pela análise, num conjunto coerente que irá promover a realização dum determinado objectivo industrial, de forma técnica e economicamente optimizada".

No ciclo interactivo que leva à realização do projecto químico a síntese precede a análise mas a análise sugere normalmente mudanças à síntese.

Assim, durante o desenvolvimento do projecto, a sua optimização depende tanto da síntese como da análise.

2. A IMPORTÂNCIA DADA AO ESTUDO DA SÍNTESE DAS VÁRIAS ETAPAS DUM PROCESSO, NOS CURRICULA DO ENSINO DA ENGENHARIA QUÍMICA.

O ensino da engenharia química, nomeadamente em Portugal, tem registado um apreciável desenvolvimento no estudo da análise do processo, com o tratamento quantificado de vários equipamentos e fenómenos, enquanto que o ensino da síntese tem permanecido até agora restringido a técnicas indutivas relativamente pouco desenvolvidas.

É de salientar que a síntese, ao nível do projecto químico, necessita de considerável soma de conhecimentos e de experiência dos princípios em que se baseia a análise, antes de poder ser aplicada com eficiência.

Neste contexto, o estudo da síntese do processo químico havia merecido até à ultima reestruturação curricular, uma atenção relativamente pouco desenvolvida no Currículo do Curso de Engenharia Química do IST; o estudo das técnicas de síntese centrava-se na elaboração de balanços globais de massas e de energia dum processo, do fluxo de informação das variáveis do processo no flowsheet e, na optimização de problemas simplificados.

Internacionalmente e, excepto para o tratamento isolado da síntese de redes de permutadores de calor e de sequência de colunas de destilação para misturas multicomponentes, a preocupação com o desenvolvimento de técnicas formais para a síntese do projecto químico apenas teve início a partir de 1968, nos Estados Unidas da América.

Recorde-se que o objectivo das tecnologias de síntese em engenharia química, é o de "equacionar e seleccionar, duma forma sistemática, as múltiplas alternativas para articular entre si as várias etapas do processo químico".

Assim há que enfrentar questões como :

a) Que tipos de operações unitárias de separação se devem utilizar e que articulação deve ser estabelecida entre elas, no tratamento dos produtos duma reacção de forma a satisfazer as exigências do mercado ?

b)Qual a sequência de separações que se deve utilizar para, a partir de uma mistura multicomponente, se obterem os vários componentes puros?

c)Em que condições é que será vantajoso um processo incluir o aproveitamento de subprodutos?

d)Qual o número e sequência de permutadores de calor que optimiza um processo ?

e)Quais as quantidades mínimas de entalpia a fornecer (aquecimento) e, a retirar (refrigeração) do processo, de forma a optimizá-lo ?

A este tipo de questões a prática da engenharia química internacional (o "state of the art" como é correntemente designado) respondia até 1968 com processos industriais específicos normalmente patenteados pelas mais importantes empresas de "engineering" e baseadas em meia dúzia de regras heurísticas.

Estas regras heurísticas visavam sobretudo simplificar o tratamento meramente matemático das muitas alternativas que se apresentam num problema de síntese mesmo relativamente simples. Registe-se por exemplo que para separar por colunas de destilação uma mistura com oito componentes, nos seus constituintes, há 429 alternativas.

Assim, relativamente à sequência das operações de destilação a primeira regra que foi apresentada, estabelecia que os componentes devem ser removidos um a um , sob a forma de destilados, a partir dos mais voláteis e, através duma série de colunas de destilação. Esta é a regra de sequência directa de volatilidades decrescentes que, geralmente conduz a uma redução da pressão de trabalho.

Mas já em 1947, Lockhart [1]apresentava resultados aplicados ao tratamento de gasolina natural, em que a sequência directa deixava de conduzir à situação óptima quando o componente menos volátil era o constituinte principal da alimentação. Neste caso sugeria-se uma sequência indirecta.

Curiosamente em 1957, Herbert[2], numa antecipação da articulação de critérios de balanços de massa e de energia, concluia que a sequência preferencial deverá ser aquela que requer uma quantidade mínima de entalpia total a fornecer pois, este é o factor dominante na avaliação económica.

Daqui deduziu duas regras :

- a sequência deve conduzir a que em cada coluna o destilado e o resíduo devem ter quantidades sensivelmente iguais e;
- as separações mais difíceis de levar a cabo devem ser efectuadas com um mínimo de alimentação, ou seja, colocadas o mais tarde possível na separação.

Mais tarde as técnicas de integração de processos foram tratados de forma sistemática sob a orientação de D.Rudd do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Winsconsin, tendo vários dos seus colaboradores aperfeiçoado estas regras heurísticas.

Assim na sua tese de doutoramento nesta Universidade, Gary Powers em 1971[3], sugeriu a utilização de quatro regras para determinar a sequência óptima de colunas de destilação :

*em princípio a sequência directa deverá ser favorecida;

*se um componente for predominante numa dada alimentação, removê-lo primeiro;

*deixar a(s) separação(ões) mais difíceis para o final da sequência;

*remover todos os componentes corrosivos, eventualmente presentes, no início da sequência.

3. UM EXEMPLO SIMPLES DUM DIAGRAMA DE PROCESSOS. DETERMINAÇÃO DOS RESPECTIVOS CONSUMOS ENERGÉTICOS.

Pretende-se estabelecer um diagrama de fluxos que melhor corresponda a um processo constituido essencialmente por um reactor em que dois reagentes A e B reagem entre si para darem o composto C.

O reagente B é o reagente limitante; mas a sua conversão não é total; por razões económicas pretende-se recircular todo o reagente A não reagido.

Os composto A, B, e C encontram-se no estado líquido à temperatura ambiente, tendo a seguinte ordem de volatilidades:

$$A > B > C$$

não havendo indicação de qualquer deles ser corrosivo ou que exija qualquer tipo especial de material.

A corrente de saída do reactor constituída por A + B + C pode assim ser separada nos seus componentes através de duas colunas de destilação colocadas em sequência directa, tanto mais que o componente A é o que se encontra em maior percentagem dos três.

A 1ª . coluna de destilação separa o componente mais volátil, A, como destilado enquanto que a 2ª . coluna provoca a separação dos dois componentes menos voláteis, B como destilado e C como resíduo.

Sabe-se que as condições cinéticas da reacção levam a que a alimentação do reactor se processe a 170ºC, sendo a reacção fortemente exotérmica; todavia o correcto funcionamento da 1ª . coluna de separação exige uma alimentação a 180ºC, a fim de garantir a necessária pureza do destilado A.

De acordo com estes dados foi elaborado o diagrama processual I apresentado a seguir; a pressão é à partida um invariante tanto no reactor como nas colunas da destilação.

Neste processo as correntes que têm que ser sujeitas a fornecimentos ou a retiradas de entalpia são as correntes [1], [2], [3], [4], [5] e [6] devidamente assinaladas no Diagrama Processual I:

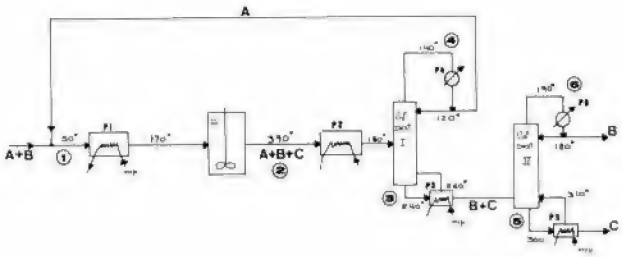


FIGURA 1

Para cada uma desta correntes é calculado, de acordo com o Processo, o respectivo caudal mássico por hora e determina-se, a partir de dados tabelados, o respectivo calor específico médio no intervalo de temperatura em estudo.
O produto destes dois valores

$$F \times (C_p)_{médio} = Capacidade\ Calorífica\ da\ Corrente$$

traduz a capacidade calorífica da corrente e, neste exemplo, tem por unidades:

Kcal / ºC.h

Note-se também que esta capacidade calorífica média inclui todos os factores que alteram o conteúdo entálpico da corrente devido à mudança de temperatura indicada e, incluindo logicamente os calores da vaporização, de condensação ou outros.

$$Cap\ Cal\ da\ Corrente = \frac{H^1 - H^o}{\Delta T}$$

Os dados relativos às correntes a que é preciso fornecer ou retirar entalpia neste diagrama de processos são apresentados no Quadro I.

QUADRO 1

Corrente nº	TIPO	$F \times (C_p)_{med}$ ($10^3 \times$ Kcal/ºC h)	T_{in}(ºC)	T_{out}(ºC)
1	Fria	2,5	50	170
3	Fria	25,0	240	260
5	Fria	16,0	300	310
2	Quente	2,5	390	180
4	Quente	20,0	140	120
6	Quente	14,0	190	180

Os 6 permutadores de calor que é necessário instalar para satisfazer este Diagrama de Processo, são todos em contra corrente por serem os do tipo mais eficiente.

Considera-se também para simplificar, que as respectivas áreas de permuta entre correntes foram calculadas de forma a que o ΔT_{min} fosse igual para todos eles:

$$\Delta T_{min} = 20^{o}C$$

- Calculo do consumo de utilidades deste processo

De acordo com o Diagrama Processual I há três permutadores em que o processo recebe entalpia do exterior (utilidade quente) e, três permutadores em que é retirada entalpia ao processo (utilidade fria).

Tradicionalmente a forma mais simples e aparentemente mais expedita de resolver o problema consistia no fornecimento directo de utilidades sempre que tal fosse requerido pelo processo, o que tinha vantagens no controlo independente e autónomo do processo ao nível das operações unitárias e, como tal se manteve até à década de 70.

É este o princípio que conduz ao Diagrama Processual I que, retrata o primado da análise sobre a síntese.

*A entalpia requerida da utilidade quente (vapor) corresponde pois a:

$$(120 \times 2{,}5) + (20 \times 25) + (10 \times 16) = 960 \times 10^{3} Kcal/h$$

*A entalpia que a utilidade fria necessite de retirar do processo corresponde pois a:

$$(210 \times 2{,}5) + (20 \times 20) + (14 \times 10) = 1065 \times 10^{3} Kcal/h$$

3.1 Optimização heurística do consumo de utilidades deste processo.

A primeira abordagem para a transformação dum diagrama de processos, com vista a reduzir o seu consumo de utilidades, baseava-se numa análise "local" das correntes quentes e frias dum mesmo equipamento ou, de equipamentos adjacentes; assim procurava-se a suboptimização de zonas de processo que, posteriormente, iriam ser integradas entre si, sempre que tal fosse possível.

Neste diagrama processual a suboptimização local mais óbvia envolve o pré-aquecimento da corrente [1] através da entalpia excedentária somente na corrente[2].

Desta forma no permutador P1 o consumo de vapor pode ser eliminado por substituição pela entalpia a fornecer pela corrente 2, em que esta corrente irá abandonar P1 à temperatura de :

$$120 \times 2{,}5 = (390\text{-}T) \times 2{,}5 \Rightarrow T = 270^{o}C$$

Assim esta corrente [2] terá ainda de ser arrefecida com utilidade fria no permutador P2, a fim de atingir os 180°C exigidos pelo processo à entrada da 1ª coluna de destilação

Obtém-se assim uma redução significativa do consumo de utilidades:
*entalpia requerida da utilidade quente(vapor):

$$0 + (20 \times 25) + (10 \times 16) = \underline{660 \times 10^{3} Kcal/h}$$

*entalpia que a utilidade fria (água de refrigeração) necessita de retirar ao processo:

$$(90 \times 2{,}5) + (20 \times 20) + (10 \times 14) = \underline{765 \times 10^{3} Kcal/h}$$

Houve assim uma redução de $\underline{300 \times 10^{3} Kcal/h}$ tanto no consumo da utilidade quente como no consumo da utilidade fria. É de salientar que em consequência do 1º Princípio da Termodinâmica, uma redução no consumo da utilidade quente terá forçosamente, como bónus, uma redução equivalente no consumo da utilidade fria.

Dever-se-à agora verificar se existe alguma possibilidade adicional de poupança de vapor; recordamos todavia que as poupanças a efectuar deverão estar submetidas a dois princípios gerais:

*o $(\Delta T)_{min}$ de todos os permutadores será de 20°C;

*o número de permutadores não poderá ser superior ao indicado no Diagrama Processual I que deverá ser considerado como Diagrama de referência; neutralizando-se assim a variável suplementar"capital investido".

Assim, a corrente[2] a 270°C, que é a única corrente quente disponível atendendo ao seu conteúdo entálpico e ao $(\Delta T)_{min}$, apenas pode aquecer a corrente [3] mas de forma totalmente insuficiente, continuando a ser necessário um aquecimento suplementar com vapor à corrente [3] e um arrefecimento suplementar com água de refrigeração à corrente [2].

Conclui-se assim que, com o mesmo número de permutadores apresentado no Diagrama de referência, se encontra esgotada aparentemente a possibilidade de se reduzir o consumo de utilidades neste processo.
O Diagrama Processual II representa esta nova situação, localmente optimizada.

4. AS TÉCNICAS DE OPTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE PROCESSOS DESENVOLVIDOS POR RUDD, MAS--SO, POWERS, SIIROLA E ICHIKAWA.

Havendo a consciência nalgumas escolas de engenharia química, mais voltadas para a síntese do Processo, de que a integração de processos se encontrava ainda numa fase casuística procurou-se, a partir de meados da década de 60, obter diagramas processuais (flowsheets)que optimizassem os consumos das utilidades energéticas.

Com esse objectivo, sucessivos investigadores preocuparam-se sobretudo com a forma de proceder às interligações entre permutadores (Heat-Exchangers Network - HEN).

Apenas a partir de 1968, sobretudo por parte do grupo do I + D de Dale Rudd, se começaram a deduzir regras sistemáticas para simplificar as combinações possíveis de permutas de calor entre correntes

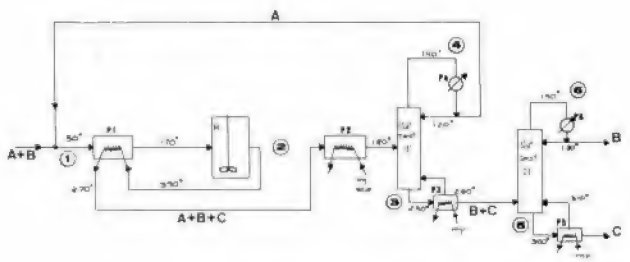


FIGURA 2

quentes e frias num processo; de facto como Rudd e Masso observaram em 1969, um exemplo extremamente simples contendo apenas duas correntes quentes e duas frias, pode conduzir a 4 200 combinações possíveis de processar em conjunto estas 4 correntes.

Rudd e Masso [4]consideraram nomeadamente as seguintes regras :

*escolher combinações que resultem numa recuperação máxima de entalpia disponível numa corrente quente;

*recorrer apenas às utilidades exteriores quando estiverem esgotadas as possibilidades de recolher entalpia a partir do próprio processo.

Mais tarde os mesmo autores e K. Lee[5], aplicaram a estratégia de optimização conhecida por programação dinâmica, através da qual melhoraram significativamente as soluções alcançadas desde que os diagramas das redes de permutadores fossem totalmente acíclicos.

Nesta fase a contribuição do Dep. de Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia de Tóquio em colaboração com a Chiyoda Chemical Engineering Co., foi de grande importância.

Poderosos métodos matemáticos de optimização apresentados por Ichikawa, Kobayashi e outros , em 1971 [6] permitiram estabelecer regras que se revelaram capazes de melhorar significativamente alguns processos comercialmente disponíveis para a indústria:

- As trocas de calor entre correntes do processo devem ser efectuadas em permutadores de calor em contracorrente;
- As correntes quentes (e frias) devem ser combinadas em ordem decrescente (e crescente) e consecutiva das respectivas temperaturas;
- A temperatura de saída dum permutador, duma corrente quente que está a ser arrefecida, não deverá ser nunca inferior à temperatura de saída da corrente fria sequencialmente mais quente.

Estas regras foram em grande parte aceites no livro "Process Synthesis" de Rudd, Powers e Siirola [7] que, todavia chamou a atenção para o problema destas regras poderem não ser consistentes com os $(\Delta T)_{min}$ dos diversos permutadores.

Saliente-se ainda que as regras deduzidas por Ichikawa e outros, se baseavam em exemplos onde tinham sido introduzidas simplificações que, no seu conjunto, são bastante drásticas:

*O custo dos sistemas de permutadores de calor ser uma função linear das áreas de transferência;
*Os permutadores serem de camisa tubular e, em contracorrente;
*Considerar-se não haver mudanças de estado nas correntes do processo;
*Admitirem-se valores iguais para os coeficientes globais de transferência de calor; em todos os permutadores.

Apesar dos seus inegáveis méritos, estas regras aperfeiçoadas por Ichikawa, não garantem ainda, como referiram mais tarde Rudd e outros [8], que se atinja uma situação óptima global para o processo pois, muito simplesmente, não se podia ainda definir o valor óptimo a atingir, em termos de consumo de utilidades, para o processo global.

5. UMA NOVA ESTRATÉGIA PARA A OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS DE PROCESSOS A QUE CORRESPONDA UMA OPTIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE UTILIDADES ENERGÉTICAS.

Vimos nos pontos anteriores quais os esforços desenvolvidos até 1975, para se poderem elaborar

diagramas de fluxos dos processos globais, de forma a optimizar os consumos das utilidades energéticas.

Todavia, como acabámos de ver, desconhecia-se ainda qual o Consumo Mínimo Teórico de Utilidades Quentes e Frias de um determinado processo; como se continuava ainda a desconhecer o efeito correlacionado entre consumos de utilidades e investimentos em permutadores de calor.

E, noutra perspectiva, não tinha ainda sido apresentada uma ligação sólida e cientificamente fundamentada entre os princípios fundamentais da termodinâmica e, o design dos vários diagramas de fluxos que se vão obtendo com vista à optimização do processo.

- Como definir , de forma precisa e com base científica, a quantidade mínima de utilidades quentes e frias e, as respectivas características, que é necessário consumir num determinado processo?

O conceito de Balanço Entálpico do processo, baseado no 1º Princípio da Termodinâmica, não resolve o problema pois não entra em linha de conta com a necessidade simultânea de fornecimento de entalpia e de retirada da entalpia do processo, a vários níveis diferentes de temperatura.

Neste ponto e, como se sublinhou no início, a ciência da engenharia química avançara muito no aspecto analítico (determinação de calores específicos, latentes, de misturas, etc.) mas muito pouco no aspecto da síntese.

Valerá a pena referir a este respeito que o livro " Introduction to Chemical Engineering" de Edward Thompson e William Ceckler do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Maine e publicado em 1977, apenas refere o balanço entálpico do processo, sem fazer qualquer referência ao efeito do traçado do diagrama de fluxos na determinação do consumo energético.

- Era pois necessário avançar. Mas como?

5.1 A determinação do ponto de estrangulamento ("pinch") duma cascata de calor dum processo. Quantidade mínima de utilidades teoricamente necessárias.

De acordo com o 2º Princípio da Termodinâmica o calor transfere-se duma fonte quente para uma fonte fria. Para um engenheiro de processo a disponibilidade de calor só tem significado se, esse calor estiver em condições térmicas de ser transferido para a corrente que se pretende aquecer.

Utilizando o conceito de Capacidade Calorífica de uma Corrente já atrás definido, podemos agrupar, para cada intervalo de temperatura em que só participam o mesmo conjunto de correntes, por um lado, todas as correntes quentes (ou seja que cedem calor) e, por outro lado, todas as correntes frias (ou seja as que recebem calor).
Admitindo como fez Ichikawa [6] e, o livro "Process Synthesis" de Rudd e outros [7] que, os permutadores utilizados são de camisa tubular em contra corrente então, em termos teóricos, as Correntes Globais Quente e Fria podem permutar calor até ao limite imposto pelo $(\Delta T)_{min}$ dos permutadores de calor.

Para facilitarmos a representação gráfica da Cascata de Calor, estabelecemos uma nova referência de temperatura, T', em que :

*para as temperaturas das correntes quentes:

$$T' = T_q - 1/2\,(\Delta T)_{min}$$

*para as temperaturas das correntes frias :

$$T' = T_f + 1/2\,(\Delta T)_{min}$$

Assim tem-se que na nova escala T', os conteúdos entálpicos das correntes quentes e frias podem ser livremente permutadas a um mesmo nível de temperatura; pelo que, em cada intervalo de temperatura, haverá um déficit ou um excesso de entalpia no processo, na sua totalidade, ditado pelo respectivo balanço entálpico nesse intervalo de temperatura.

Como a entalpia flui ao longo do processo para temperaturas mais baixas, determina-se para cada temperatura extrema do intervalo o balanço acumulado de entalpia a essa temperatura por mera adição algébrica do balanço dos intervalos que lhe são superiores, como se apresenta na coluna mais à direita (ver fig.3). Este ´o princípio que permite obter a Cascata de Calor do Processo[9].

Este valor da temperatura (T') em que o processo tem maior deficiência da entalpia designa-se por "Ponto de Estragulamento "ou "Pinch" e, tem uma importância decisiva no traçado do diagrama de processos se, se quiser optimizá-lo sob o ponto de vista energético. Bastará dizer que toda a entalpia fornecida ao processo abaixo do ponto de estrangulamento é não só desperdiçada como contraproducente, bem como toda a entalpia retirada ao processo acima do "Pinch" ou "Ponto de Estrangulamento".

A existência deste "Ponto de Estrangulamento" foi reconhecida teoricamente por Umeda et Alter, em

1978 [10] que, dela não tiraram todas as consequências, tendo sido Bodo Linnhoff que, após a conclusão da sua tese de doutoramento no Dep. De Engenharia Química da Universidade de Leeds em 1979, a lançou na realidade industrial da ICI como uma ferramenta indispensável da síntese do processo químico, com notáveis e brilhantes consequências práticas.

5.2 Aplicação ao exemplo simples referido em 3.

Para sabermos quais os consumos mínimos teóricos em utilidades quentes e frias, do processo referido no exemplo apresentado em 3., basta traçar a respectiva cascata de calor ; para isso basta assumir o valor indicativo do $(\Delta T)_{min}$ dos permutadores de calor a instalar que por simplificação podemos continuar a assumir como sendo de 20ºC.

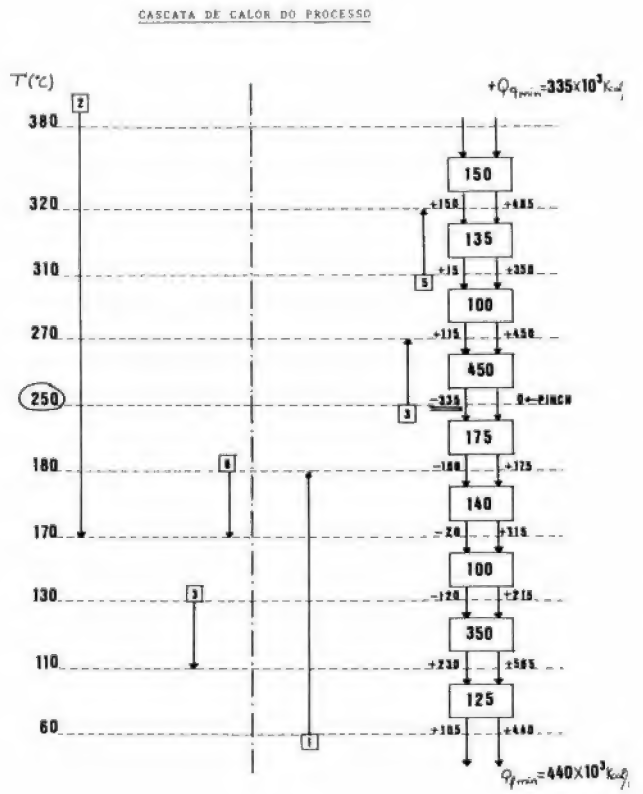


FIGURA 3

Conclui-se portanto que o Consumo Mínimo Teórico da Utilidade quente deste processo químico é de 335×10^3Kcal/h, a serem fornecidas acima de 250ºC, , dem vez do valor optimizado de forma heurística em 3.1 de 660×10^3Kcal/h, e, o consumo Mínimo Teórico de utilidade fria é de 440×10^3Kcal/h a serem fornecidas abaixo de 250ºC, em vez das 750×10^3Kcal/h, obtidas em 3.3.

Estes valores Teóricos são uma característica intrinseca do próprio Processo, baseados em princípios termodinâmicos e, não poderão ser alterados a não ser que o próprio processo seja alterado. Isto significa também que para que um Diagrama de Fluxos do processo esteja teoricamente optimizado não é possível fluir calor duma corrente acima do ponto de estrangulamento para uma corrente abaixo do ponto de estrangulamento.

Para que o sistema esteja optimizado não é pois possível fluir calor da zona que absorve calor(acima do ponto de estrangulamento) para a zona que rejeita calor (abaixo do ponto de estrangulamento).

Todo o calor X que o processo faça passar através do ponto de estrangulamento representa não só um excesso de calor que se tem que fornecer ao sistema acima do ponto de estrangulamento como um excesso de refrigeração que se tem de fornecer ao sistema abaixo do ponto de estrangulamento.

Ou seja quanto mais calor for fornecido ao sistema acima do ponto de estrangulamento mais calor tem de ser retirado ao sistema abaixo do ponto de estrangulamento, o que representa uma dupla perda muitas vezes ainda agravada pelo aumento desnecessário do investimento nos permutadores de calor requeridos para efectuar estas operações.

Desde já se pode observar que no processo optimizado heuristicamente se está a transferir calor em P1, duma corrente acima do ponto de estrangulamento (390 - 270ºC) para uma corrente abaixo do ponto de estrangulamento (50 - 170ºC) o que claramente é uma situação não optimizada.

5.3 Outras consequências práticas desta nova tecnologia.

Para nos podermos guiar duma forma mais precisa nas alterações concretas a efectuar no Diagrama do Processo com o fim de optimizarmos o consumo de utilidades vamos traçar o diagrama T - H do processo, considerando ainda como simplificação um $(\Delta T)_{min} = 20$ºC , para os permutadores de calor em contracorrente a utilizar neste processo.

Comecemos por recordar os diagramas elementares T-H, em que se representam correntes de calor quentes e frias, ou seja, aquelas que no processo têm de ser aquecidas ou arrefecidas.

O CP representa a capacidade calorífica da corrente tal como já foi definido. Note-se que a inclinação da recta é inversamente proporcional ao CP.

Se um mesmo processo tiver duas correntes quentes (ou frias) a curva que representa o processo integrado é simples de obter, dado que a variação da entalpia se pode definir em relação a qualquer estado de referência.

Como é óbvio a construção do diagrama do processo integrado das correntes frias será idêntica.
Para se construir o diagrama do processo integrado que inclua simultaneamente as correntes quentes e as correntes frias bastará representar as temperaturas na nova escala T', já definida atrás em 5.1, que, permite fazer adições algébricas de conteúdos entálpicos de correntes a um mesmo nível de temperatura, conforme se verifica na Figura 4.

Neste Diagrama vê-se claramente que todo o déficit da entalpia no intervalo 320-310º pode ser fornecido pelo excesso de entalpia gerado no intervalo 380-320ºC. Em termos processuais isso significa que a corrente [2] deverá fornecer calor à corrente [5] no permutador P.5, antes de ir aquecer a corrente [1] em P.1.

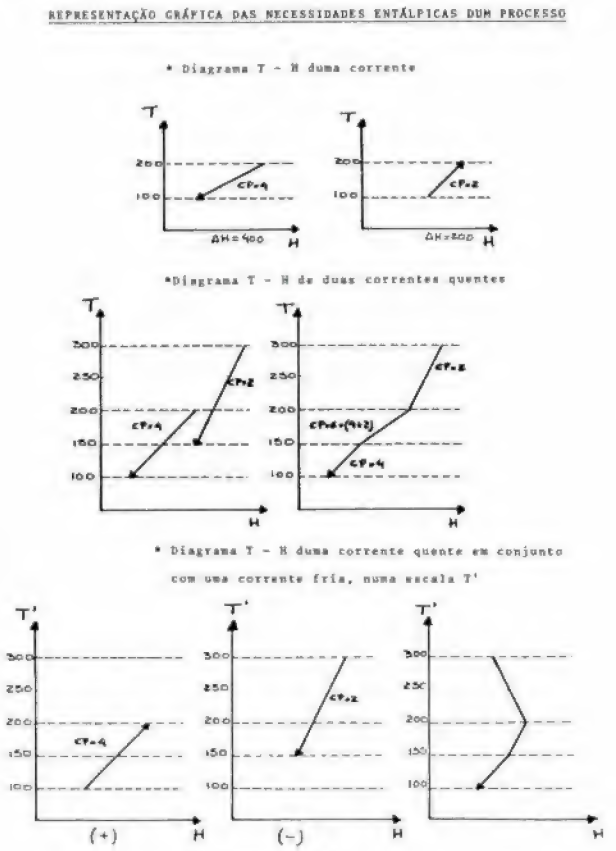


FIGURA 4

Obtem-se assim o Diagrama Processual III com um consumo de utilidades quentes de 500×10^3Kcal/h, a comparar com um Consumo Mínimo Teórico de 335×10^3Kcal/h.
Obtem-se assim a Curva Composta Global do Processo:

Recordemo-nos que se estabeleceu como objectivo geral que não se deve instalar mais nenhum permutador de calor do que os existentes no Diagrama Processual I, ou seja, não deve ser aumentado o investimento.

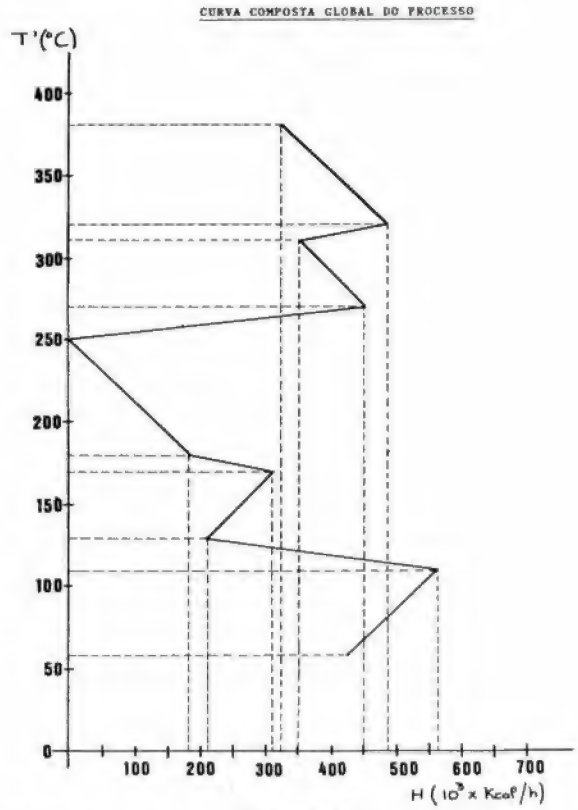


FIGURA 5

- Poder-se-à, nestas condições, ir mais longe na optimização do Consumo de Utilidades?:-

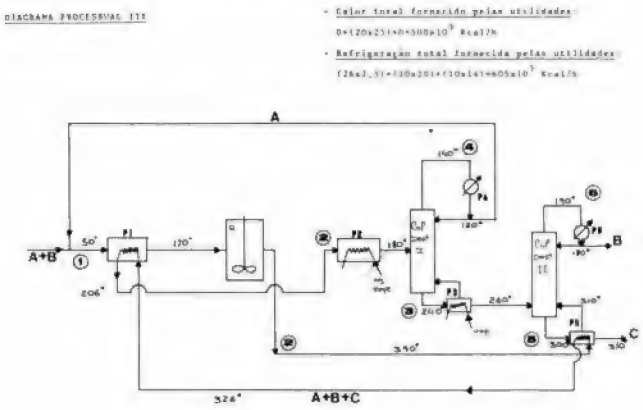


FIGURA 6

Então atentemos agora no seguinte

Se a corrente [2] após ter sido arrefecida em P.3 e P.1 (e depois como é óbvio de sair de P.5) atingir exactamente os 180ºC isto significa que não necessita de ser refrigerada por utilidade fria e, que o permutador P.2 deixou de ser necessário.

Assim o permutador P.2 fica disponível para ser utilizado para fornecer o calor suplementar à corrente [3] a partir da utilidade quente de forma a que esta atinja os 260ºC .

Temos assim o Diagrama Processual IV em que o consumo de utilidades quentes foi reduzido a 410×10³Kcal/h e o consumo de utilidades frias a 540×10³Kcal/h e isto sem qualquer investimento suplementar .

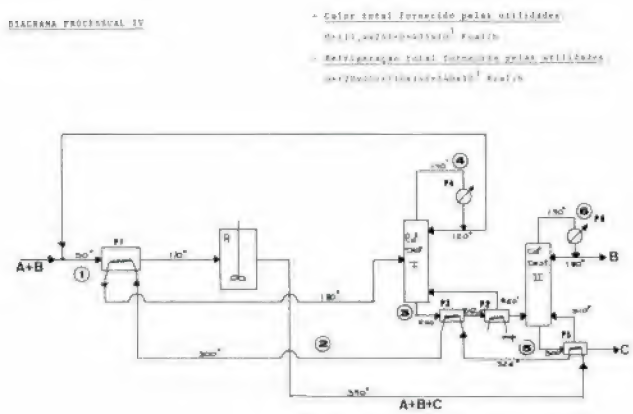


FIGURA 7

Relativamente ao diagrama inicial alcançamos assim uma redução de 57,7 %, em termos de utilidades quentes.

Mesmo em relação ao sistema optimizado heusticamente (Diagrama Processual II) conseguimos alcançar uma poupança de 34,1 %, tmbém em termos de utilidades quentes

O estudioso de engenharia química pode assim concluir que, com o mesmo equipamento básico (um reactor e duas colunas ão) os resultados económicos do processo serão drásticamente influenciados pela forma como estes forem integrados ou sintetizados e, que a tecnologia do " ponto de estrangulamento" é de facto uma ferramenta indispensável na Síntese do Processo .

Por outro lado e, uma vez que o custo dos permutadores é uma função da área de transferência de calor e que esta, por sua vez, é uma função da quantidade de calor a transferir, esta é mais reduzida no Diagrama Processual IV no seu conjunto, pelo que uma maior poupança de utilidades se fez em silmultaneamente com um menor investimento, ao contrário do que até há bem pouco tempo era universalmente aceite como regra geral .

5.3.1 Consequências da tecnologia do "ponto de estrangulamento" para o projecto de fornecimento de utilidades quentes e frias ao processo.

	Consumo de Utilidades		Poupança (1) %	
	Quentes (Kcal/h)	Frias (Kcal/h)	Útilidade quente	Utilidade fria
Diagrama Processual I	960	1065		
Diagrama Processual II	660	765	-31,25	-28,17
Diagrama Processual III	500	605	-47,92	-37,56
Diagrama Processual IV	435	540	-54,69	-49,30
Consumo Mínimo Teórico	335	440	-65,10	-58,69

(1) Relativamente ao Diagrama Processual I

QUADRO 2

A forma como se projecta o fornecimento de utilidades a um processo é por vezes decisivo para a respectiva viabilização económica.

Isto é válido tanto em projectos feitos de raiz como, em projectos de modificação e optimização duma unidade já instalada.

Se analisarmos de novo e atentamente a Curva Composta Global do Processo, em conjunto com a respectiva cascata de calor, verificamos que se optimizarmos a recuperação do calor entre as correntes do próprio processo, o vapor apenas precisa de ser fornecido a uma temperatura acima de 280ºC; ao contrário, se não se tivesse feito essa recuperação (ver Diagrama I) o vapor teria de ser fornecido acima de 330ºC.

* E, se o vapor disponível tiver uma temperatura superior a 280ºC?

Então , caso tal seja possível. esse vapor deverá accionar primeiro uma turbina de contrapressão, de forma a que o respectivo vapor exausto esteja em condições de fornecer calor ao ebulidor da Coluna de Destilação 1.

* E qual a utilidade fria a utilizar ?

Como se vê no Diagrama IV a utilidade fria apenas é utilizada nos condensadores das Colunas de Destilação 1 e 2, com temperaturas finais de, respectivamente, 120 e 180ºC.

A água de refrigeração é pois uma solução correcta e provavelmemte óbvia.

5.4 Perspectivas futuras

* Que elementos nos fornece a tecnologia de Integração de Processos quanto à possível instalação duma bomba de calor num processo ?

Convirá antes de mais clarificar à luz da tecnologia do "ponto de estrangulamento", qual deverá ser a localização duma bomba de calor.

Como sabemos uma bomba de calor retira entalpia ao processo a uma temperatura T_A e devolve-a a uma temperatura $T_B > T_A$, consumindo para o efeito energia mecânica.

Dado que através de meios exteriores ao processo se deve apenas fornecer calor acima do ponto de estrangulamento e apenas retirar calor abaixo do ponto de estrangulamento, então $T_B > T_{P.E.}$ $T_A < T_{P.E.}$

Uma localização apropriada para uma bomba de calor poderia ser, aparentemente, entre a corrente [6] a 180ºC (T') e a corrente [5] a 310ºC (T').

* Todavia, será esta localização da bomba de calor uma solução correcta?

Analisemos de novo a Curva Composta Global do Processo :

- A corrente [5] pode ser aquecida com a corrente [2] como já se verificou na prática no Diagrama Processual IV ;

- e a entalpia disponível na corrente [6] pode ser utilizada para pré-aquecer a corrente [1] (como se verá caso se pretendesse atingir o Consumo Mínimo Teórico de Utilidades).

- Conclui-se assim que, embora à partida não seja errada, a colocação desta bomba de calor não faz sentido em termos de optimização do consumo de utilidades.

De facto a análise da Curva Composta Global permite estabelecer duas condições que têm que ser satisfeitas em simultâneo para justificar em termos económicos a localização duma bomba de calor:

- a corrente fria, situada acima do ponto de estrangulamento, terá que receber entalpia duma utilidade;

- a corrente quente, situada abaixo do ponto de estrangulamento, terá que ser refrigerada obrigatóriamente por uma utilidade.

* Então onde instalar uma bomba de calor, no processo que temos vindo a analizar?

Por exemplo retirando calor à corrente [4] para fornecer à corrente [3] Tratar-se-à pois duma bomba de calor que retira ao condensador para o fornecer ao ebulidor da Coluna da Destilação I e que, conforme se pode ver no Diagrama da Curva Composta Global, substitui utilidades.

* Que outros aproveitamentos potenciais de calor podem ser teoricamente feitos para além dos já registados do Diagrama Processual V?

Se analisarmos cuidadosamente a Curva Composta Global verificamos que a corrente [2] , no Diagrama Processual IV, deve abandonar P.3 a 260ºC e, não a 300ºC, para se conseguir fazer a Recuperação Máxima Teórica.

Dessa forma a entalpia remanescente na corrente [2] é insuficiente para pré-aquecer a corrente [1] Será assim necessário utilizar o vapor?

Verificamos fácilmente que não; será necessário sim utilizar para isso parte da entalpia da corrente [6].

6. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de técnicas de Síntese eficientes são uma parte essencial do curriculum de qualquer curso de engenharia química.

Exemplos como o desenvolvido neste trabalho são simultaneamente simples e estimulantes, visto que eles usam algumas das tecnologias mais recentes e, constituem uma forma muito importante para o estudante usar a sua imaginação duma forma criativa, com respeito absoluto pelos conhecimentos que ele terá de ter relativamente às operações unitárias envolvidas no processo.

Daí a sua inclusão no programa da cadeira de Optimização de Processos, leccionada a partir da recente alteração curricular aos alunos do 2º semestre do 4ºano, do curso de engenharia Química, ramo de Processos e Indústria, do Instituto Superior Técnico.

REFERÊNCIAS

(1) LOCKHART, F.J. - "Multi - column Distillation of Natural Gasoline". Petrol Refiner, 26, 104, 1947.

(2) HERBERT, W. D. - Which tower goes where? Petrol Refiner, 36, 169, 1957

(3) POWERS, G.J. - "Recognizing patterns in a synthesis of Chemical Processing Systems". Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, 1971.

(4) MASSO, A. H.; RUDD, D. F. -"The Synthesis of System Designs - II: Heuristic Structuring". AICHE Jounal, 15, 10, 1969.

(5) LEE, K. F. ; MASSO, A. H. ; RUDD, D. F. -"Branch and Bound Synthesis of integrated Process Designs". Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 9, 48, 1970.

(6) NISHIDA, N. ; KOBAYASHI, S.; ICHIKAWA, A. -"Optimal Synthesis of Heat Exchange Systems: Necessary Conditions for Minimum Heat Transfer Area and their Application to Systems". Chem. Eng. Sci, 26, 1841, 1971.

(7) RUDD, D. F. ; POWERS, G. J.; SIIROLA, J. J. -"Process Synthesis" Prentice - Hall, 1973.

(8) RUDD, D. F. ; HENDRY, J. E. ; SEADER, J. D. -"Synthesis in the design of Chemical Processes". AICHE Journal, 19,1, 1973.

(9) LINNHOFF, B. -"Thermodynamic Analysis in the Design of Process Network". Ph. D. Thesis, University of Leeds, 1979.

(10) UMEDA, T. ICHIKAWA, A. HIRAI, A. -"Synthesis of Optimal Processing Systems by an integrated approach", Chem. Eng. Sci., 27, 795, 1972.

CONDUCTOR-BACKED DIELECTRIC SLAB: EFFECT OF UPPER-SHIELDING

C. Paiva
A. M. Barbosa

Secção de Propagação e Radiação, DEEC, IST
e
Centro de Análise e Processamento de Sinais, INIC

ABSTRACT

It is shown that when the upper-shielding of a conductor-backed dielectric slab is backed to infinity, only the surface modes of the corresponding open condocter-backed slab with the same dielectric thickness are obtained, if and only if the original closed waveguide modes are slow-modes. The continuous spectrum is not obtained in this limit, therefore making the so-called discretizing procedure an approach to be used with precautions.

RESUMO

Mostra-se que quando se faz recuar até ao infinito a parede superior de um guia de planos paralelos parcialmente preenchido, apenas se obtêm os modos superficiais da correspondente placa dieléctrica assente em plano de terra e com a mesma espessura, se e só se os modos de guia fechado original são lentos. Neste limite, o espectro contínuo não é obtido, tornando assim o chamado método de discretização uma técnica a ser utilizada com cuidado.

INTRODUCTION

Open dielectric waveguides are generally analyzed by the usual procedure of discretizing the continuous spectrum by closing the original waveguide with perfectly-conducting walls [1-3]. The advantage is obvious: for closed waveguides complete field representations require only discrete modes [4]. This is specially convenient when a mode-matching technique is used for the analysis of transversely discontinuous dielectric waveguides [5].

In this short paper, the modal equations of the condoctor-backed dielectric slab with upper-shielding (Fig. 1) and of a similar structure but without the upper-shielding (Fig. 2) are compared. The bottom line in the present work is to analyze the case of the upper-shielded structure of Fig. 1, when the perfectly-conducting wall placed at $x = a + t$ is backed to infinity, i.e. when $a \to \infty$. With this simple example, the consequences of the usual discretizing procedure can be analyzed.

Original recebido para publicação em 17.02.88.

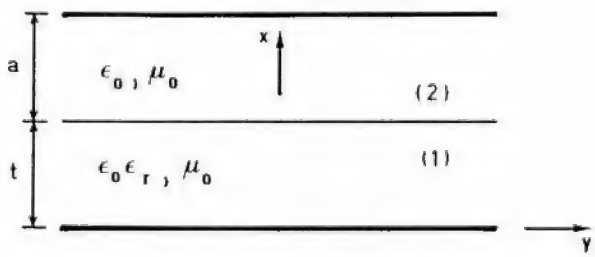


Fig. 1 - Conductor-Backed Dielectric Slab With Upper-Shielding.

DISCUSSION

For the open waveguide of Fig. 2 let h and α be, respectively, the transverse wavenumber in medium (1) and the transverse attenuation in the air (medium (2)). Hence

$$h = k_0(\varepsilon_r - \varepsilon_{eff})^{1/2}$$

$$\alpha = k_0(\varepsilon_{eff} - 1)^{1/2} \qquad (1)$$

where ε_r is the relative dielectric constant of medium (1), $k_0 = \omega(\varepsilon_0\mu_0)^{1/2}$ and ε_{eff} is a relative effective dielectric permittivity of the guided mode which is related to the longitudinal wavenumber k by

$$\varepsilon_{eff} = k^2/k_0^2 \tag{2}$$

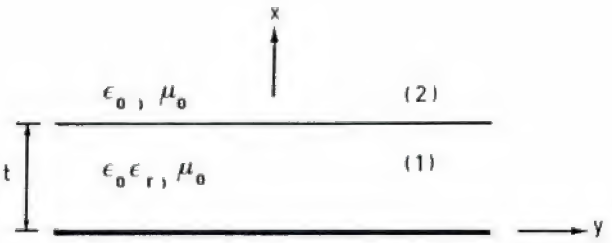


Fig. 2 - Conductor-Backed Dielectric Slab.

Defining

$$\begin{aligned} u &= ht \\ w &= at \\ v &= k_0 t(\varepsilon_r - 1)^{1/2} \end{aligned} \tag{3}$$

where t is the thickness of medium (1), one has

$$^2u + w^2 = v^2 \tag{4}$$

both for TE and TM surface modes.

Moreover, one has

$$w = -\, u \cot g\, u \tag{5}$$

for TE surface modes and

$$w = \frac{1}{\varepsilon_r}\, u\, tg\, u \tag{6}$$

for TM surface modes [4]. One should note that w and u are always positive or null, i.e. $1 \le \varepsilon_{eff} \le \varepsilon_r$. Due to the boundary condition at $x = 0$ ($E_y = E_z = 0$) only surface modes with H_y (E_y) even (odd) functions of x for TM (TE) modes can propagate in this open waveguide. Therefore, there are only TM_p and TE_q surface modes with p even and q odd. For all surface modes the cutoff wavelength λ_c corresponds to $w = 0$. Hence, for TM_p surface modes, one has

$$(\lambda_c)_p = \frac{4t}{p}(\varepsilon_r - 1)^{1/2} \tag{7}$$

with p even. For $p = 0$, Eq. (7) leads to $(\lambda_c)_0 = \infty$. In fact, the TM_0 is the only surface mode without cutoff. For TE_q surface modes, with q odd, $(\lambda_c)_q$ is still given by Eq. (7) if one replaces p for q.

However, a complete field representation is not possible in terms of these surface modes [4].

For the closed waveguide of Fig. 1, Eq. (4) is still observed [5].

One may write [5], for TE modes, instead of Eq. (5),

$$u \cot g\, u + w \coth\left(\frac{a}{t}\, w\right) = 0 \tag{8}$$

and for TM modes, instead of Eq. (6),

$$\frac{1}{\varepsilon_r} u\, tg\, u - w \tanh\left(\frac{a}{t}\, w\right) = 0 \tag{9}$$

One should note that for the closed-waveguide of Fig.1, w may be positive ($\varepsilon_{eff} > 1$) or imaginary ($\varepsilon_{eff} < 1$). In fact, for TM_p modes (with p even) one obtains from Eq. (9) that $\varepsilon_{eff} > 1$ for

$$\frac{t}{\lambda} > \frac{p}{4(\varepsilon_r - 1)^{1/2}} \tag{10}$$

As for TE_q modes (with q odd), according to Eq. (8), $\varepsilon_{eff} > 1$ for $t/\lambda > (t/\lambda)_{min}$ where

$$\left(\frac{t}{\lambda}\right)_{min} = \frac{1}{2\pi(\varepsilon_r - 1)^{1/2}}\, t_g^{-1}\left[-\frac{2\pi a}{\lambda}(\varepsilon_r - 1)^{1/2}\right] \tag{11}$$

Hence,according to Eq. (10), the TM_0 mode is a slow-mode,i.e. its phase velocity

$$v_p = \frac{c}{(\varepsilon_{eff})^{1/2}} \tag{12}$$

is lawer than $c = 1/(\varepsilon_0\mu_0)^{1/2}$ for all values of t/λ. Apart from the TM_0 mode,all other modes are fast ($\varepsilon_{eff} < 1$) for low values of t/λ and slow ($\varepsilon_{eff} > 1$) for high values of t/λ.

One should also note that, as for the open waveguide, the TM_0 mode of the closed waveguide has no cutoff. In fact, according to Eq. (9), for a/t constant, one has

$$\lim_{t/\lambda \to 0} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_r(a/t + 1)}{\varepsilon_r\, a/t + 1} \ge 1 \tag{13}$$

where the equality stands for $\varepsilon_r = 1$. When $a \to \infty$ this limit becomes

$$\lim_{a \to \infty} \varepsilon_1 = 1 \tag{14}$$

which is also the limit for ε_{eff} when $t/\lambda \rightarrow 0$ for the TM_0 mode of the open waveguide of Fig. 2. Thus, the TM_0 mode is the fundamental mode for both structures of Figs. 1 and 2. For higher order modes, there is always a cutoff wavelength λ_c as for the open waveguide. However, it corresponds to $\varepsilon_{eff}=0$ $(k=0)$ and is given by

$$\varepsilon_r^{1/2} t_g\left(\frac{2\pi a}{\lambda c}\right)+t_g\left(\frac{2\pi t}{\lambda_c}\varepsilon_r^{1/2}\right)=0 \tag{15}$$

both for TE and TM modes, according to Eqs. (8) and (9). Hence,for $\varepsilon_{eff}=0$, TM_p and TE_{p-1}, with p even and not null, are degenerate.

If one considers a slow-mode of the closed waveguide of Fig. 1, according to Eqs. (10) or (11), one has $w>0$. Hence,one can see that when $a \rightarrow \infty$, the limits of Eqs. (8) and (9) are, respectively, Eqs. (5) and (6). Therefore, if t/λ observes Eqs. (10) or (11). i.e. if a given mode of the closed waveguide is a slow-mode, it is reduce to the corresponding surface mode of the open waveguide when $a \rightarrow \infty$.

However, for the closed waveguide of Fig. 1, the considered TE and TM modes form a complete field representation as the field-wave equation together with the boundary conditions constitute a Sturm-Liouville system [4]. Therefore, when $a \rightarrow \infty$ and under appropriate conditions, what was a complete field representation for the close waveguide originates an incomplete field representation for the open waveguide.

CONCLUSIONS

It has been shown, by means of a simple example, that the so-called discretizing procedure of the continuous spectrum of open dielectric waveguides is an incomplete method for the analysis of these waveguides. The example studied in this short paper clearly reveals that only the discrete eigenvalue spectrum of the open waveguide of Fig. 2 may be obtained by this procedure and only under appropriate conditions. The continuous eigenvalue spectrum is lost with the discretizing procedure.

REFERENCES

[1] - K. Solbach and I. Wolff, "The electromagnetic fields and the phase constants of dielectric image lines", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. MTT-26, pp. 266-274, Apr. 1978.

[2] - R. Mittra, Y. L. Hou and V. Jamnejad, "Analysis of open dielectric waveguides using mode-matching technique and variational methods", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. MTT-28 pp. 36-43, Jan. 1980.

[3] - S. T. Peng and A. A. Oliner, "Guidance and leakage properties of a class of open dielectric waveguides: Part I - Mathematical formulations", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. MTT-29, pp. 843-855, Sept. 1981.

[4] - R. E. Collin, "Field Theory of Guided Waves", McGraw-Hill Book Company, 1960.

[5] - C. Paiva, "Análise Modal de Guias Dieléctricos Anisotrópicos: Generalização do Método de Peng e Oliner a Guias Planares Uniaxiais com Eixo Óptico Vertical", M.E.E. Thesis, DEEC-IST, Sept. 1986.

COMPUTER BASED VELOCITY AND TEMPERATURE MEASUREMENTS IN A PREMIXED FLAME

by

M. V. Heitor*, A. M. K. P. Taylor and J. H. Whitelaw

IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FLUIDS SECTION
LONDON SW7 2BX, ENGLAND

*INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
DEPTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Rovisco Pais
1096 LISBOA CODEX

ABSTRACT

A computer based technique to measure the correlation of velocity signals from a laser anemometer and temperature signals from a compensated, small-diameter thermocouple is described together with the use of the technique in premixed flames. It is shown that the probability density function of measurements conditioned by the arrival of velocity signals is close to density-weighted.

1. INTRODUCTION

The purpose of the work reported here is to describe a method for measuring the correlation between velocity and temperature fluctuations in a turbulent, premixed flame using laser-Doppler velocimetry and digitally -compensated bare-wire thermocouples.
There are several incentives for making such measurements. For example, the correlation between velocity and temperature fluctuations is closely related to the turbulent transport of the products of combustion, which has been shown to occur in the "countergradient" sense by recent analytical work of Bray et al (1981), Masuya and Libby (1981) and Libby et al (1985), but detailed comparisons with experiments are required. Also, frequency resolved values of velocity and temperature or density will allow conclusions to be drawn as to whether Favre-, or Reynolds-averaged data is measured (e.g. Bilger, .1981).
The instantaneous measurement of velocity can be made by laser-Doppler velocimetry. It involves the measurement of the frequency of light scattered from small particles added to the flow: the output of the laser velocimeter is, therefore, not continous and depends on the presence of a particle in the control volume formed by the laser beams. A reliable measurement of temperature cannot be said to exist and the method chosen here is to use a fine-wire thermocouple.
The thermal inertia of the thermocouple gives rise to first-order damping of the frequency response, for which compensation must be made. The time response of a bare-wire themocouple can be described by the following diferrential equation.

Original recebido para publicação 22.01.88

$$\zeta \frac{dT_b}{dt} + T_b = T_g$$

Where T_g is the instantaneous temperature of the gas, T_b is the intantaneous measured bead temperature and ζ the "time constant" of the thermocouple. There is an axtensive body of literature, for example Ballantyne an Moss (1977), Yule, Taylor and Chigier (1978),Yoshiba and Tsuji (1979), Lenz and Guenther (1980), Lockwood and Moneib (1980), Yanagi and Mimura (1981), Tanaka and Yanagi (1983), Sivasegaram and Whitelaw (1983),LaRue, Samuelsen and Seiler (1984) and Nina and Pita (1985), describing how such compensation can be affected, once the time constant of the thermocouple has been found. Since this constant depends on the heat transfer coefficient, its value is a function of the local velocity, temperature and composition.

Our objective is to describe a computer data acquisition system to obtain joint probability density functions of velocity and temperature, their correlations and conditationally-sampled values. Sample results are presented to help investigate the kind of averaging process perfomed by the anemometer. A detailed description of the technique, which includes the effect of velocity and temperature on the time constant of thermocouple, has been provided by Heitor (1985) and Heitor et al (1985).

The following section describes the experimental method and the arrangements for the digital recording of data and its subsequent reduction by laboratory computers. The third section presents the results of investigations to evaluate the technique. The paper concludes with a summary of the main findings.

2. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 FLOW CONFIGURATION AND INSTRUMENTATION

The flame used in the present study was stabilised on a disc of 0.056m diameter, D,which was positioned at the exhaust of a 1.83m long straight pipe of 0.080m diameter. The reactants were air and natural gas and the annular bulk velocity at the trailing edge of the disc was 18 m/s, resulting in Reynolds numbers based on the pipe diameter of about 60 x 10^3 : the equivalence ratio of the mixture was maintained at about 0.8. The air flow was seeded with aluminium oxide particles from a spark discharge particle generator, in order to provide light scattering centres for a laser-Doppler velocimeter.

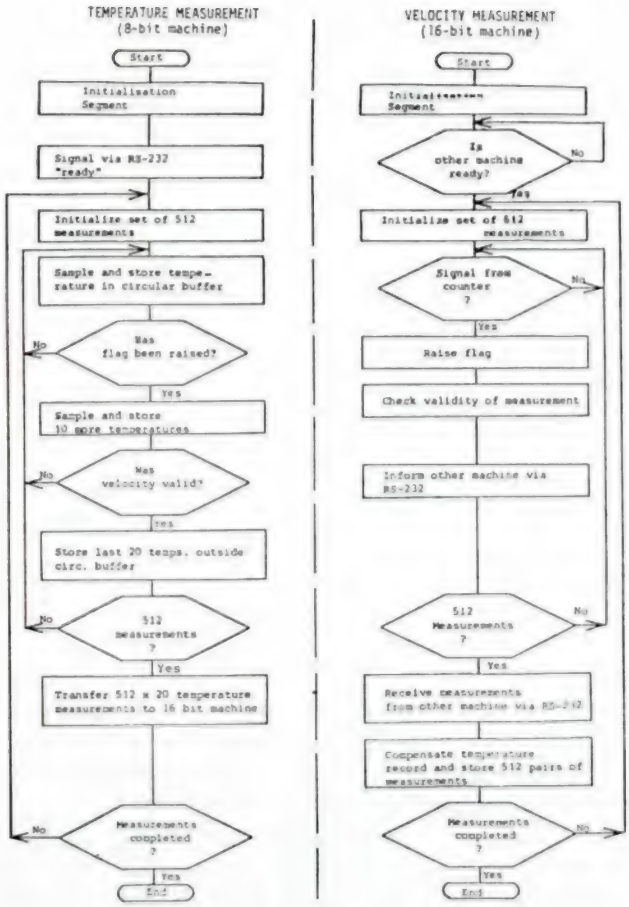
Velocity was measured by a dual-beam, foward-scatter arrangement with sensitivity to the flow direction provided by light-frequency shifting from acousto-optic modulation at 40 MHz. The scattered light was collected by a lens and focussed onto the pinhole aperture of a photomultiplier, the output of which was mixed to give a net frequency up to 9 MHz. The signal was amplified (20 dB) and measured by a frequency counter. The output of the counter was passed (via an IEEE - 488 interface bus) to a 16-bit laboratory mini-computer with 32K storage words.

Temperature was measure by thermocouple junctions made by butt-welding platinum wires with platinum-rhodium (13%) wires of either 0.015 or 0.040mm diameter. The output of the thermocouple was differentially amplified (x100) by a low noise, low drift amplifier and digitised by a 12 bit analogue-to-digital convert at sampling rates of up to about 38 KHz. The noise level could be kept below 5mv (0.098% of full scale deflection), corresponding to a maximum temperature error of ± 2 K. The samples were stored in a memory of an eight-bit laboratory microcomputer whith 48 k storage words. The time constant of the thermocouple was evaluated numerically and on-line, as well as the subsquent compensation for thermal inertia. This have included the dependence of the time constant on the velocity and temperature of the flow.

2.2 SIMULTANEOUS DATA LOGGING

The algotithm for compensation requires (see below) a temperature record of at least 0.5ms duration, sampled at above 17 KHz before and afther the occurrence of a velocity measurement..This requirement together with available computer resources, precludes the continuous recording of temperature over the time for occurence of a statistically acceptable number of velocity measurements, say over 1000. The most economical use of the limited memory space of the computer which is dedicated to the measurement of temperature is to store the samples only when a valid velocity measurement is made. The following paragraphs describe how this was .accomplished together with the flow chart of figure 1.

The two computers were linked by two separate lines which were used to synchronize the measurement of velocity and temperature and to pass the temperature data to the 16-bit machine for subsequent reduction and presentation. One line was a standart (EIA-RS232C) serial line, which allowed communication in either direction, and the other was an analogue line which was controlled by the larger machine and read by the eight-bit machine. Separate, and initially independent, programs were executed in each-machine which initialised the various interfaces and prepared for the recording of data. The serial communications interface was used to ensure that both computers had completed this phase before any measurements were taken.



The recording of data was contingent on the presence of a valid velocity measurement. In the absence of a measurement from the frequency counter, the 16-bit computer was idle while the smaller machine continuously sampled the output of the thermocouple and stored the result in a circular buffer memory (the voltage output of the thermocouple was converted to temperature by means of a "look up" table in the 8-bit computer).The occurence of a velocity measurement was signalled by the counter to the large computer (via the IEEE-488 interface bus) and the latter immediately performed the following two operations. First, a pulse was issued on the analogue line (see above) as a signal to the 8-bit machine that a velocity measurement had been acquired. Next, the 16-bit machine checked the number of zero crossings and the gate time, measured by the counter, to determine whether these satisfied the validation requirements. The outcome of the check was subsequently signalled to the 8-bit machine (via the RS-232 line). A valid velocity measurement resulted in the transfer of the 20 most recent temperature samples from the circular buffer to a separate storage area of the 8-bit computer and in the storage of the Doppler frequency in the 16-bit computer. This procedure bracketed each velocity measurement with ten temperature samples before an after the occurence of velocity. When both these memory operations had been completed, the cycle was repeated until 512 valid data points had been obtained, and the temperature samples were then transferred from the smaller to the larger computer. A compiled FORTRAN program compensated the temperature measurements with the compensated temperature, T_c, given by a

$$T_c = T_b + \zeta(T_c U)\frac{dt_b}{dt}$$

with the temporal derivative calculated by central differencing from the temperature samples which bracket the velocity measurement (see above). It is an imposed restriction that the derivative be calculated between samples which have a temperature difference, at least, between 1 and 4 kelvins so that the derivative does not reflect the effects of single bit changes of the least significant bit of analogue-to-digital converter. This imposition requires the recording of more than just two temperature samples (one just before, and one just after, the occurence of a velocity measurement) and in pratice twenty samples were collected (see above). The process was repeated until a statistically significant population had been achieved and the moments of velocity and temperature were then calculated and plotted.

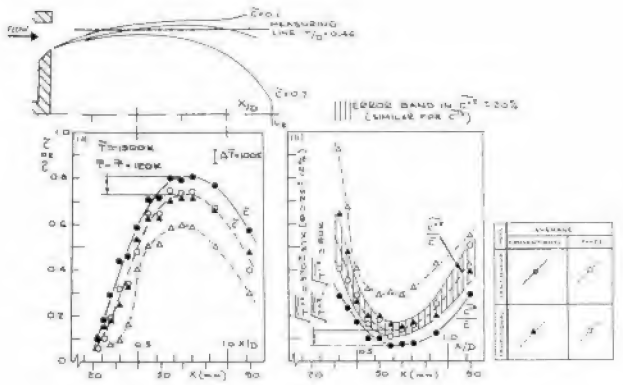
This computer data acquisition system limited the conditional sampling frequency to about 73 measurements/sec, which is larger than the maximum data rate recorded in the flame (about 50 measurement/sec) bedfore a significant deterioration of the thermocouple bead by seeding-particle accretion occurred.

3. SOME RESULTS AND DISCUSSION ON THE AVERAGING PROCESS.

The foregoing described the arrangement of the instrumentation which was used to measure velocity and temperature simultaneously. The purpose of this section is to investigate the king of averaging process which is performed by the anemometer. Heitor et al (1985) have compared probability density functions of continuous records of temperature with those conditioned by the occurence of valid velocity measurements and showed that the latter may be considered close to Favre-weighted without the need for further densi ty weighting [1]. The main approximation involved in this statement is that no account has been taken of the relation between the probability of the occurrence of the velocity signal and the magnitude of velocity ("velocity biassing", e.g. Dimotakis, 1976, Edwards and Meyers, 1984). In

other words, the Favre-weighted probability density functions are biased but for the turbulence intensities considered here, the errors are less than +4 and -4% for the mean and variance respectively (Glass and Bilger, 1978).

Figure 2 shows axial profiles of the mean and normalised variance of progress variable along a line within the shear layer of the disc stabilised flame described previously. The values were obained from four averaging processes as follows: (i) a continuous record of temperature, which gives rise to an unweighted average of temperature; (ii)



density-weighted values of the continuous record of temperature; (iii) temperature measurements conditioned by the arrival of valid velocity signals at the same point; and (iv) the density-weighted values of the conditioned temperature measurements. The results support the conclusions of Heitor et al (1985) based on the analysis of probability density distributions: measurements conditioned by the existence of a valid velocity sample correspond to "automatic" Favre averaging due to the different densities of the seed particles in the hot products comparated to the relatively cold reactants. The results allow to quantify the differences between Favre, or density-weighted, and unweighted temperature moments: the maximum diferences for the first moment lie in the reaction zone with values up to about 10% of the local Favre-averaged temperature, for intensities of the temperature fluctuations around 25%. The associated differences in the r.m.s. of temperature fluctuations are about 20% of the local-averaged r.m.s. valu

4. SUMMARY

This work evaluated real-time algorithms which have a general form to be applicable in different measurement environments. The explicit forms of these algorithms are presented and discussed with emphasis on the measurement of unconditioned and conditioned velocities and correlations of velocity and temperature using laser-Doppler velocimetry and bare-wire thermocouples in premixed flames. An important finding of the work reported in this paper is that the probability density function of measurements conditioned by velocity is close to density-weighted.

In general, the method presented facilitate on line conditional sampling in applications where conditioned variables are used to carry out and validate the measurements of other quantities.

ACKNOWLEDGMENTS

The invaluable technical assistance of Mr. J.R. Laker is gratefully acknowledged. Thanks are also due to Mrs. Margarida Cristovão for typing this paper.

REFERENCES

A. BALLANTYNE and J.B. Moss (1977). Fine wire thermocouple measurements of fluctuating temperature. Com. Sci. Tech., 17, pp. 63-72.

R.W. BILGER (1981). Laser diagnostic in turbulent combustion: purposes and results. J. Non-Equilibrium Thermo., 6, pp. 353-366.

K.N.C. BRAY, P.A. LIBBY, G. MASUYA and J.B. MOSS (1981) Turbulence production in premixed turbulence flames. Comb. Sci. Tech., 25,pp. 127-140.

P. DIMOTAKIS (1976). Single scattering particle laser Doppler measurements of turbulence.AGARD CP-193, paper nº 10.

R.V. EDWARDS and J. F. MEYERS (1984). An overview of particle sampling laws. Proc, 2nd.Int. Symp. on Appl. of Laser Anemometry to Fluid Mechanics, paper 2.1.

M. GLASS and R.W. BILGER (1978). The turbulent jet diffusion flame in a co-flowing stream: some velocity measurements. Comb. Sci. Tech., 18, pp. 165-177.

M.V. HEITOR (1985). Experiments in turbulent recting flows. Ph. D. Thesis, University of London.

M.V. HEITOR, A.M.K.P. TAYLOR and J.H. WHITELAW (1985). Simultaneous velocity and temperature measurements in a premixed flame. Exp. in Fluids, 3, pp. 323-339.

J.C. LaRUE, G.S. SAMUELSEN and E.T. SEILER (1984). Momentum and heat-flux in a swirl-stabilised combustor. 20th Symp. (Intl.) on Combustion. The Combustion Institute.

W. LENZ and R. GUENTHER (1980). Measurements of fluctuating temperature in a free-jet diffusion flame. Comb. and Flame, 37, pp. 63-70.

P.A. LIBBY, K.N.C. BRAY and J.B. MOSS (1985). An unified modelling approach for premixed turbulent combustion - Part I: General formulation. Comb. and Flame, 61, pp. 87-102.

F. C. LOCKWOOD and H. MONEIB (1980).

Fluctuating temperature measurements in a heated round free jet. Com. Sci. Tech, 22, pp. 63-81.
G. MASUYA and A. LIBBY (1981). Nongradient theory for oblique turbulent flames with premixed reactants. AIAA J., 19, pp. 1590-1599.
N.N.R. NINA and G. P. PITA (1985). Measurements of fluctuating gas temperature using compensated fine wire thermocouples. AGARD: 65th PEP Symp., pp. 32.1-32.10;
S. SIVASEGARAM and J. H. WHITELAW (1983). Temperature characteristics of turbulent, premixed flames stabilised on a step. Expts. in Fluids., 1, pp. 161-165.
H. TANAKA and T. YANAGI (1983). Cross-correlation of velocity and temperature in a premixed turbulent flame. Comb. and Flame, 51, pp. 183-191.

T. YANAGI and MIMURA (1981). Velocity-temperature correlation in a premixed flame. 18th Symposium (Intl.) on Combustion. The Combustion Institute, pp. 1031-1039.

A. YOSHIDA and H. TSUJI (1079). Measurements of fluctuating temperature and velocity in a turbulent premixed flame. 17th Symposium (Intl.) on Combustion. The Combustion Institute, pp. 945-956.
A. J. YULE, D.S. TAYLOR and N. A. CHIGIER (1978). On line compensation and processing of thermocouple signals for temperature measurement in turbulent flames. AIAA paper 78-30.

POLYACETYLENE: A CONDUCTING POLYMER WITH ENORMOUS POTENTIAL APPLICATIONS

M. A. G. Martins, A. P. B. Oliveira
e
C. A. C. Sequeira

Departamento de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa

RESUMO

O poliacetileno é um polímero orgânico cuja condutividade eléctrica pode ser alterada, quer química quer electroquímicamente, com dopantes que aceitam e doam electrões, conferindo-lhe propriedades características dos semicondutores e dos metais. Esta propriedade despertou um enorme interesse na comunidade científico-tecnológica face às potencialidades práticas decorrentes, como se descreve nesta comunicação.

ABSTRACT

Polyacetylene is a typical semiconducting and metallic organic polymer,whose electrical conductivity can be tailored with a variety of electron accepting or electron donating reagents. This unusual characteristic has opened an extensive area of research on its possible technological applications, as described in this paper.

1. INTRODUCTION

A new chapter in the evolution of conducting polymers began with the 1973/1975 discoveries of metallic and superconducting properties of polymeric $(SN)_x$ [1]. When in 1977, MacDiarmid, Heeger, Shirakawa,and coworkers [2,3] demonstrated the semiconducting and metallic properties of the linear conjugated organic polymer polyacetylene, a surge of activity began to synthesize and characterize members of this new class of organic electronic materials.

Since then other conducting polymers such as poly (paraphenylene)[4], polypyrrole [5], polythiophene [6], and polyaniline [7] have been discovered which have also attracted the increasing attention of the whole scientific community, because of their unusual electrical conductivity and possible technological applications, which include reversible electrodes for batteries, electromagnetic interference shielding, gas sensors, displays, conducting plastics, capacitors, junction devices and metals replacement.
This article describes briefly the preparation and characterization of thin films of polyacetylene and reviews many of its potential applications. Particular emphasis is placed on its electrochemical applications.

Original recebido para publicação em 14.06.88

It is noted that by far the greatest amount of published material on conducting polymers has dealt with polyacetylene films.

2 PREPARATION AND CHARACTERI-. ZATION

Polyacetylene is the simplest linear synthetic polymer. Fundamental unit consists from one carbon and one hydrogen atoms, as has been called simply $(CH)_x$. Each carbon is σ bonded by sp^2 hybrid orbital to one hydrogen and two adjcent carbon atoms to form a planar chain molecule. The remaining fourth valence electron of the carbon atom is in P_z orbital, π electron, which lies perpendicular to the molecular plane. Thus, the molecule forms a quasi-one-dimensional lattice of the π electrons. Such polymer has been the subject of many theoretical investigators [8-15] on the electronic structure and bond alternation. Depending on the degree of the bond alternation,polyacetylene was expected to be an insulator to semiconductor in its electrical conductivity [16].

The technique for polymerisation developed by the Japanese employs a so-called Ziegler catalyst - a mixture of Ti $(OC_4H_9)_4$ and Al $(C_2H_5)_3$, first reported by Giulio Natta and co-workers at Milan Polytechnic in 1958. The Japanese groups directed acetylene on to the surface of the catalyst solution where a black, shiny film of polyacetylene from 10^{-5} to 0.5 cm thick formed. An alternative method, which can be used to make films with a large area, is to spread a thin layer of catalyst solution over the walls of the reaction vessel. When acetylene gas enters the vessel a polyacetylene film forms on the wet surface. The polyacetylene produced in this way has a smooth, shiny surface in contact with the reaction vessel and a rough, dull surface on the interior. Although usually referred to as a film,the polyacetylene is a low-density sponge-like structure made out of fibrils with diameters of a few tens of nanometres.

Polyacetylene has two isomeric forms, trans and cis, or as a mixture of the two forms depending on the preparative conditions. Thus, if polymerization is carried out at Dry Ice temperature (ca. -78°C), the film is formed almost completely as the cis isomer, on the other hand, if a temperature higher than 100°C is used, the film is formed as the trans isomer. As shown in Fig. 1, the room temperature DC conductivity and the activation energy for conduction of the films depend upon the cis-trans contents, varying from 10^{-9} S/cm and 0.5 eV for the cis isomer, and 10^{-5} S/cm and 0.3 eV for the trans isomer respectively.

Polyacetylene, either cis or trans isomer, can be doped chemically or electrochemically with a variety of electron accepting reagents and electron donating reagents to form p– and n–type semiconductores, $[CH^{y+}(A^-)_y]_x$ and $[CH^{y-}(D^+)_y]_x$,where A end D represent acceptor and donor dopant species, respectively, and y is the dopant concentration [1, 17]. The conductivity of doped polyacetylene can be enhanced dramatically, and it is this property that stimulated interest in this material. For example, additional electron-accepting molecules, such as the halogens bromine, chlorine, iodine, or arsenic pentafluoride, caused the conductivity of trans-polyacetylene to increase from 10^{-5} S/cm to over 500 S/cm, the final value being close to that of metals, as Fig. 1 shows. Conductivities higher than those of some metals like iron and platinum. have recently been reported by Naarmann's group, of BASF [18]. The transport mechanism in the doped polyacetylene has remained controversial [1, 18-21]. It has been proposed that there are at least three dopant regimes [22]:

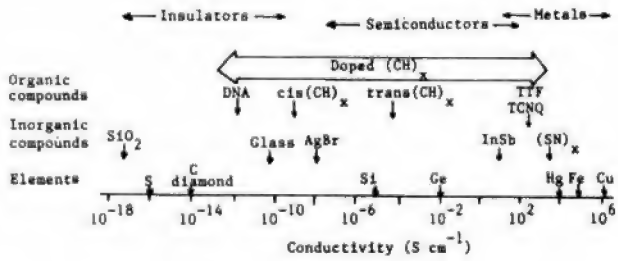


Fig. 1 - The conductivity of $(CH)_x$ compared with values for other materials.

(i) y ⟨ 0.0001, the transport is via carrier hopping, mobility is small and activated; (ii) 0.001 ⟨ y ⟨0.01, the transitional region; and (iii) y ⟩ 0.01, the metallic state.

3. POTENTIAL APPLICATIONS

The review presented in this section should serve to indicate the usefulness of doped polyacetylene films in the fields of chemistry and electrochemistry, energy, electronics and microelectronics,aeronautics, pharmacology and biology, and molecular engineering.

3.1 Semiconductor devices

Heterojunctions fabricated by polymerization of a thin (1-10 μ m) $(CH)_x$ film directly onto a single-crystal n-CdS substrate, and by pressure contact of a free-standing $(CH)_x$ film (≃ 100 μ m) onto a single-crystal n-CdS surface, have been fabricated and characterized by current versus voltage (I-V), capacitance versus voltage (C-V), and photovoltaic action spectra [23]. Rectifying

behaviour characteristic of a p-n junction diode has been shown by the I-vs-V data, thus confirming that as-grown polyacetylene is p type. From C-V characteristics, a residual acceptor concentration in as-grown films of p-$(CH)_x$ of $2x10^{18}$ cm^3 has been inferred, and it has been concluded that in spite of the complex fibril morphology, $(CH)_x$ can be treated as an effective homogeneous medium. The existence of a well-defined deep trapping state in polyacetylene with an energy near the center of the gap, has been implied by detailed studies of the photovoltaic response at energies below the energy gap for $(CH)_x$. Other heterojunctions and Schottky barrier diodes of polyacetilene with either n-type inorganic semiconductors or low work function metals have been reported. Homojunctions of p-type $(CH)_x$/n-type $(CH)_x$ have also shown good rectifying characteristics [24-27]^x.

Application of polyacetylene to junction devices may be limited by the morphology of polyacetilene. Because of its fibrillar morphology it is very difficult to prepare very thin films without pin holes. In addition to this difficulty, fibrillar morphology prevents an effective contact with substrate.

3.2 Solar Cells

While present materials with potential application to solar cells have far less efficiency than the 10% now possible with silicon solar cells, the scientists are encouraged that it may be possible to produce lightweight, low-cost solar cells of polyacetylene. This is generated by the fact that it is easy to prepare thin polyacetylene films of large area with low cost, the absorption spectrum of the polymer is close to the solar spectrum, its absorption coefficient is very large ($\simeq 10^5$ cm^{-1}), and its optical band gap is about 1.5 eV [1].

A p-$(CH)_x$: n-ZnS heterojunction solar cell has been fabricated by Ozaki et al. [28] with open-circuit photovoltage of O.8V. The utilization of $(CH)_x$, as the active photoelectrode in a photoelectrochemical cell using a sodium polysulphide solution as electrolyte, has been reported by Chen et al. [29].. A significant photoresponse has been demonstrated with open-circuit voltage $V_{oc} \simeq 0.3$ eV, and short-circuit current $I_{sc} \simeq 40$ $\mu A/cm^2$. A schematic diagram of the PEC cell configuration is shown in Fig. 2(a) under illumination of approximately 1 sun. Isopropyl alcohol has been added to the aqueous solution to achieve improved contact at the hidrophobic $(CH)_x$ surface. A schematic diagram of the PEC cell configuration is shown in Fig. 2(a). Fig.2(b) shows the electrode processes occurring in the cell. Since $(CH)_x$ is p-type, photogenerated electron-hole pairs are separated at the $(CH)_x$ -electrolyte interface with electrons injected into the electrolyte. The resulting S^{2-} irons migrate to the Pt electrode where they loose electrons to reform the S_y^{2-}-species. The liberated electrons return to the $(CH)_x$ electrode via the external circuit. It was shown that the polysulphide solution acts as an effective redox couple, being anticipated that a variety of redox systems should work in combination with the $(CH)_x$ electrode.

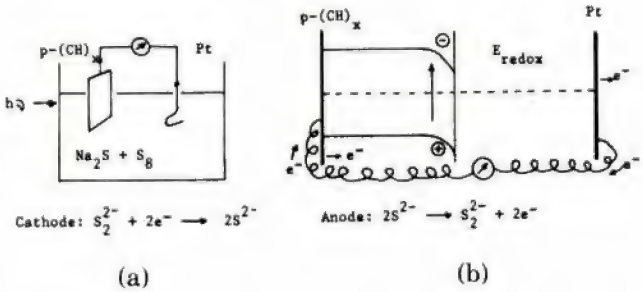


Fig.2 - Schematic diagram of PEC cell configuration (a) and electrode processes occurring in the cell (b).

Other solar devices have been described in the literature [30, 31] but their characteristics are not as good as those of silicon p/n junction solar cells.

3.3 -Batteries

The fibrillar morphology & large surface area of $(CH)_x$ prepared by the Shirakawa technique is presently believed to play an important role in its potential use as an electrode-active material. Since electrochemical reactions occur at the polymer-electrolyte interface, the larger this interface per unit mass, the greater should be the rate at which a $(CH)_x$ electrode can be charged and discharged. The large void space between fibrils in $(CH)_x$ films allows for ready access of electrolyte to $(CH)_x$ in the interior of a film.

Free-standing 0.1 mm cis-$(CH)_x$ films have been most commonly used in electrochemical and battery-type studies. The film is usually placed on a metal mesh gauze of platinum (current collector) which is then folded tightly upon itself so as to encase the film. The assembly then serves as the electrode. Cis-$(CH)_x$ is usually preferred in constructing an electrode, since it is more flexible than the (more thermodynamically stable) trans-isomer. Since the cis-isomer is converted to the trans-isomer on electrochemical p- or n-doping[32]., the cis-isomer used in fabricating an electrode will be converted to the trans-isomer after one or two electrochemical cycling studies.

When the positive and negative terminals of a DC power source are applied to a $(CH)_x$ and a Li electrode, respectively, in an electrolyte such as a solution of $LiClO_4$ in propylene carbonate (PC),

electrochemical oxidation proceeds readily. The electrode reactions are

$$(CH)_x \rightarrow (CH^{y+})_x + xye^-$$

at the $(CH)_x$ (anode) and

$$xyLi^+ + xye^- \rightarrow xyLi$$

at the Li (cathode), resulting in the generalized overall charging reaction

$$(CH)_x + xyLi^+ \rightarrow (CH^{y+})_x + xyLi$$

For a specific anion, for example, ClO^-_4 , the resulting net reaction is

$$(CH)_x + xyLi^+ClO^-_4 \rightarrow [(CH^{y+})(ClO^-_4)_y]_x + xyLi$$

If the power supply is removed and the two electrodes are connected by a wire, spontaneous electrochemical reactions (discharge reactions),which are the reverse of those given above occur as electrons pass through the wire from the Li to the $[(CH^{y+})(ClO^-_4)]_x$, regenerating $(CH)_x$ and $LiClO_4$. These types of reactions provide the basis for the use of $[(CH^{4+})A_y^-]_x$ as a possible cathode-active material in rechargeable batteries. Cells of this type employing electrolytes consisting of salts of ClO^-_4, AsF^-_6, BF^-_4, Cl^- and $CF_3SO^-_3$ dissolved in propylene carbonate or sulfolane have been studied [33-38.]

Solid-state batteries employing oxidized polyacetylene as the cathode-active material have also been reported [39, 40]. The characteristics of these cells are not particularly ideal, but they may be useful for powering electronic devices and liquid crystal displays.

$(CH)_x$ can also be reduced directly in cells of the type Li/Electrolyte/$(CH)_x$; then n-doped $(CH)_x$ containing Li^+ dopant cations can be obtained:

$$(CH)_x + xye^- \rightarrow (CH^{y-})_x \qquad \text{(cathode)}$$

$$xyLi \rightarrow xyLi^+ + xye^- \qquad \text{(anode)}$$

$$(CH)_x + xyLi \rightarrow [Li^+_y(CH^y)]_x \text{ (overall reaction)}$$

The n-doped $(CH)_x$ can act as an anode in a battery when, durind the discharge reaction of a cell, it becomes oxidized, that is, the negative charge residing on the CH unit is reduced in magnitude. A simple example of a cell in which polyacetylene acts as an anode is that using a $[Li^+_y(CH^{y-})]_x$ anode and a TiS_2 cathode in a $LiClO_4$ (THF) electrolyte [41]. The net discharge reaction is therefore:

$$[Li_y(CH^{y-})]_x + (TiS_2)_x \rightarrow [Li^+_y(TiS_2^{y-})]_x + (CH)_x$$

and this cell has shown many desirable features of the doped anode as compared with the metal anodes (ie. Li).

If appropriate energy densities and recyclability could be attained, a most attractive rechargeable battery would be one in which both anode and cathode were fabricated from $(CH)_x$ [42]., but a far more interesting cell (ie. with higher energy density) involves the use of a $(CH^y)_x$ anode and a $(CH^{y+})_x$ cathode. In a typical example, in a cell consisting of two polyacetylene $(CH)_x$ electrodes immersed in a solution of $(n\text{-}Bu_4N^+)(PF^-_6)$ and allowed to charge to 7% doping, the following electrochemical reactions are involved [43]:

$$[(n\text{-}Bu_4N^+)_{0.07}(CH^{-0.07})]_x \rightarrow (CH)_x +$$

$$0.07x(n\text{-}Bu_4N^+) + 0.07xe^- \qquad \text{(anode)}$$

$$[(CH^{+0.07})(PF^-_6)_{0.07}]_x + 0.07xe^- \rightarrow (CH)_x +$$

$$0.07x(PF^-_6) \qquad \text{(cathode)}$$

$$[(n\text{-}Bu_4N^+)_{0.07}(CH^{-0.07})]_x + [(CH^{+0.07})$$

$$(PF^-_6)_{0.07}]_x \rightarrow 2(CH)_x + 0.07(n\text{-}Bu_4N^+)(PF^-_6)$$

(overall reaction)

All-plastic batteries with polyacetylene electrodes have also been described [44, 45]. Plastic batteries using composite electrodes(obtained for example by polymerization of thiophenes on undoped polyacetylene) seem to possess higher efficiencies than those using polyacetylene or doped polyacetylene electrodes [46].

The study of batteries employing polyacetylene electrodes is still in its infancy. Consequently polyacetylene batteries are not already in commercial production, but it seems likely that commercial versions of batteries with polyacetylene electrodes will appear in the near future.

3.4 - Other applications

As more information is becoming available on the chemistry, electrochemistry and engineering aspects concerning the behaviour of organic polymers, such as polyacetylene, more potential applications can be envisaged for these materials [47].

Apart from its conducting properties, important for the electrical and electronics industries, there is now a great deal of interest in improving the mechanical properties of polyacetylene. Therefore, one goal of recent research has been to find polyacetylene-alloys or composites having the electronic properties of doped polyacetylene and higher mechanical and optical properties [48, 49]. These composites provide

protection for buildings, vehicles, etc., because they contain radar-absorbing particles, materials which provid IR camouflage at wavelengths ≤ 14 μ,and corrosion protection agents [50].

Recent studies have shown that $(CH)_x$ acts as a "catalyst electrode". It was shown that 0_2, H_2O_2 and $HCl0_4$ may be electrocatalytically reduced in aqueous electrolytes by $(CH)_x$ [51], so new areas of applications (eg. fuel-cell type electrodes, electrochemical synthesis) exploiting this phenomenon, are appealing for attention.

Electrically conductive porous synthetic polymeric compositions, comprising polyacetylene catalysts, have been obtained by U.S.A. workers [52], being useful for various membrane processes, namely electrodialysis. Other applications of polyacetylene include gas sensors [53], solid electrolytic capacitors [54], electroconductive inks [55], membranes for the separation of optically active compounds, selective chemical transducers for application in pharmacology and organic transistors [47].

In summary, the chemistry and physics of polyacetylene will open an extensive area for further theoretical and experimental research, not only of fundamental scientific interest but of potencial technological applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Junta Nacinal de Investigação Científica e Tecnológica (Portugal), contract nº 87.289.

REFERENCES

1. T. A. Skotheim, ed., "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, New York, 1986.
2. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, JCS Chem. Commun. (1977) 578.
3. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Pack, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau & A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
4. L. W. Schacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller and R. H. Baughman, Synth. Met. 1 (1979/89) 307.
5. A. F. Diaz, K.K. Kanazawa and G. P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 535.
6. T. Yamamoto, K. Saneckika and A. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18 (1980) 9.
7. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, & S. Yaniger, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 173.
8. D. Baeriswyl and Kazumi Maki, Synth. Met. 17 (1987) 13.
9. V. A. Kuprievich, Teor. Eksp. Kim. 22 (1986) 385.
10. C. A. R. Sa de Melo, H. S. Brandi & Nellita Koiller, Solid State Commun. 61 (1987) 171.
11. S. A. Kivelson & A. J. Heeger, Synth. Met. 17 (1987) 183.
12. W. K. Wu & S. A. Kivelson, Symth. Met. 17 (1087) 51.
13. G. L. Gutsev, A. L. Boldyrev & A. A. Ovchennikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 292 (1987 391.
14. J. T. Gammel & J. C. Hicks, Synth. Met. 17 (1987) 63.
15. N. H. Mach, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 20 (1986) 367.
16. M. Hatano, S. Kambara & S. Okamoto, J. Polym. Sci. 51 (1961) S26.
17. R. de Carvalho, C. A. C. Sequeira & V. Sá da Costa, 2nd Int. Meeting on Lithium Batteries, Extended Abstract nº 26, Paris, 25 Abril 1984.
18. N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann & N. Theophilon, Nature 327 (1987) 403.
19. F. Zuo, A. J. Epstein, X. Q. Yang, D. B. Tanner, G. Arbuckle & A. G. MacDiarmid, Synth. Met. 17 (1987) 433.
20. A. K. Bakhshi & J. Ladik, Solid State Commun. 60 (1986) 361.
21. B. R. Bulka, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986) 7195.
22. Y. W. Park. A. J. Heeger, M. A. Druy & A. G. MacDiarmind, J. Chem. Phys. 73 (1980) 946.
23. M. Ozaki, D. Publes, B. R. Weinberger, A. J. Heeger, & A. G. MacDiarmid, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4252.
24. S. Miyauchi, Y. Kaneko, Y Sorimachi & I. Tsubata, Kobunski Ronbunshu 44 (1987) 251.
25. P. M. Grant, T. Tani, W. D. Gill, M. Krounbi & T. C. Clarke, J. Appl. Phys. 52 (1981) 869.
26. S. Ikeda, K. Takahashi, H. Shirakawa, M.Kobayashi & M. Konagai, Jpn. Tokkyo Koho JP 62 (1987) 23, 471.
27. T. Tani, P. M. Grant, W. D. Gill, G. B. Street & T. C. Clarke, Solid State Communications 33 81980) 499.
28. M. Ozaki, D. L. Peebles, B. R. Weinberger, C. K. Chiang, S. C. Gau, A. J. Heeger & A. G. MacDiarmid, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 83.
29. S. N. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. MacDiarmid, S. C. Gau & d. L. Peebles, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 96.
30. M. Konagai, K Takahashi, K. Nishihata, H. Shirakawa & S. Ikeda, Denki Gakkai Rombunshi A101 (1981) 103.
31. A. Usuki, m. murase & T. Kurauchi, Synth. Met. 18 (1987) 705.
32. T. -C. Chung, A. G. MacDiarmid, A. Feldblum & A. J. Heeger, Polym. Sci. Polim. Lett. 20 (1982) 427.
33. K. Nishio, T. Saito & S. Furukawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP61 (1986) 281, 458.

34. S. Nishimurs, H. Sugimoto, A. Toyama, N. Ebato, K. Fujita & S. Matsuda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP62 (1987) 02, 469.
35. B. Scrosati, S. Panero, P. Prosperi, A. Corradini & M. Mastragostino, J. Power Sources 19 (1987) 27.
36. H. Munstedt & E. Voss, Prog. Batteries Sol. Cells 6 (1987) 250.
37. Z. Takehara, K. Kanamura & H. Hanawa, J. Power Sources 20 (1987) 231.
38. A. G. MacDiarmid & M. Maxfield in "Electroch. Sci. & Tech, of Polymers-1", ed. R. G. Linford, Elsevier Applied Sci., London, 1987, pp. 67-101.
39. F. Beniere, D. Boils, H. Canepa, J. Franco, A. LeCorve & J. P. Louboutin, J. Phys. Paris 44 (1983) C3-567.
40. B. Scrosati & B. B. Owens, Solid State Ionics 23 (1987) 275.
41. J. Caja, R. B. Kaner & A. G. MacDiarmid, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2744.
42. T. Nagatomo, C. Ichikawa & O. Omoto, Synth. Met. 18 (1987) 649.
43. R. B. Kaner, A. G. MacDiarmid & R. J. Mammone in "Polymers in Electronics", ed. T. Davidson, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984, pp. 575-584.
44. C. K. Chiang, Polymer 22 (1981 1454.
45. T. Nagatomo, C. Ichikawa & O. Omoto, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 305.
46. K. Otsuka & S. Osada, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP62 (1987) 12,063
47. F. Garnier, La Recherche 18 (1987) 1306.
48. T. Ojion & S. Miyata, Polym. J. 18 (1986) 95.
49. J. Roncali & F. Garnier, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1986) 783.
50. U. Deisennoth, H. Boehne & A. Butterweck, Ger. Offen, DE 3, 507, 889, 11 Sep. 1986.
51. R. J. Mammone & A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 81 (1985) 105.
52. K. B. Wagner, U. S. US 4, 652, 396, 24 Mar 1897.
53. L. F. Nichols, U. S. US 4, 638, 286, 20 Jan 1987.
54. M. Kobayashi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 (1986) 163, 622.
55. H. Kitano & F. Tanimoto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP61 (1986) 287, 971.

LÍDER MUNDIAL EM LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS

Shell

A LUBRIFICIÊNCIA